

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**El ácido 1,4-butilendiamino -N, N, N',N'-tetraacético como
reactivo analítico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Francisco Gomis Medina

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322350977

T1
543
607

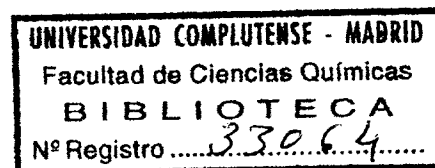
EL ACIDO 1, 4-BUTILENDIAMINO -N, N, N', N'-TETRAACETICO
COMO REACTIVO ANALITICO

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

FRANCISCO GOMIS MEDINA



Madrid, 1975

Para tí, MERCEDES, que
lo hiciste posible.

La presente Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Analítica de la Universidad Complutense, regido por el Profesor Doctor D. FERNANDO BURRIEL MARTI.

Ha sido dirigida conjuntamente por el Profesor Doctor D. SANTIAGO VICENTE PEREZ, Catedrático de Química Analítica, Jefe del Departamento del mismo nombre y Vicerrector de la Universidad Autónoma de Madrid y la Dra. Dña. AMALIA CABRERA MARTIN, Investigador Científico del C.S.I.C., adscrita al Departamento de Química Analítica, Centro Coordinado con la Universidad Complutense.

Se ha dignado apadrinar la Tesis el Profesor Doctor D. JUAN ANTONIO PEREZ-BUSTAMANTE MONASTERIO, Profesor Agregado y Jefe Accidental del Departamento ya mencionado.

Los análisis orgánicos elementales, así como sus espectros de R.M.N. e I.R. han sido realizados en el Instituto de Química Orgánica General del C.S.I.C., en los Departamentos que dirigen los Doctores CALDERON y ALEMANY, respectivamente. El A.T.G. ha sido llevado a cabo en la Sección de Termoanálisis y Reacciones al Estado

Sólido del Departamento de Química Analítica del C.S.I.C.,
por la Dra. GARCIA CLAVEL.

A todos los Doctores antes mencionados, así co
mo a todos aquellos que de alguna forma hayan contribuí-
do a la elaboración de esta Tesis mi más sincero agrade-
cimiento.

Quiero también hacer constar mi gratitud a los
Doctores D. JOSE MARIA MARINAS RUBIO y D. JOSE LUIS PERAL
FERNANDEZ por la ayuda en la interpretación y discusión -
de algunas partes de esta Memoria.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
Objeto del trabajo	1
Antecedentes bibliográficos	2

I. PARTE EXPERIMENTAL

SINTESIS E IDENTIFICACION

Síntesis del BDTA	7
Preparación de la sal disódica	8
Pureza del producto	11
Análisis gravimétrico	12
Análisis por I.R.	14
Análisis por espectroscopía R.M.N.	17

II. EL BDTA COMO REACTIVO Y COMO ENMASCARANTE

Reactivos	24
Procedimiento general	25

RESULTADOS Y DISCUSION

Cationes del primer grupo

Plata(I)	27
Mercurio(I)	34
Talio(I)	40
Wolframio(VI)	42

	<u>Pág.</u>
<u>Cationes del segundo grupo</u>	
Plomo(II)	43
Mercurio(II)	50
Bismuto(III)	56
Cadmio	57
Cobre(II)	63
Paladio(II)	66
Arsénico(III y V)	69
Antimonio(III y V)	69
Estaño(II y IV)	70
Molibdeno(VI)	70
Selenio(IV)	70
Teluro(IV)	70
Oro(III)	71
Platino(IV)	74

<u>Cationes del tercer grupo</u>	
Hierro(II)	75
Hierro(III)	76
Cromo(III)	82
Aluminio	86
Titanio(IV)	87
Vanadio(V)	88
Uranio(VI)	92
Berilio(II)	96
Circonio(IV)	97
Torio(IV)	99
Lantano(III)	101
Cerio(III)	105
Cerio(IV)	106
Níquel(II)	109

	<u>Pág.</u>
Cobalto(II)	112
Manganeso(II)	115
Cinc	120
<u>Cationes del cuarto grupo</u>	
Calcio, estroncio y bario	121
<u>Cationes del quinto grupo</u>	
Magnesio	123

III. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS COLOREADOS

Reactivos y aparatos empleados	126
--	-----

ESPECTROS DE ABSORCION

Espectros de absorción con bandas de transición $\underline{d-d}$	128
Espectros de absorción con bandas debidas, no sólo a transiciones $\underline{d-d}$ sino también a transferencias de carga	134
Espectros de absorción de ligando mixto	135
Discusión de los resultados	138
Conclusiones	142

ESTRUCTURA Y COMPOSICION DE LOS COMPLEJOS FORMADOS

Cobre(II)	145
Cromo(III)	164
Vanadio(IV)	178
Hierro(III)	184
Hierro(III)- CO_3^{2-} - BDTA	185
Manganeso(III)	198

	<u>Pág.</u>
Manganeso(III) -CN ⁻ -BDTA	208
Cobalto(II)	224
Cobalto(III)	237
Níquel(II)	247
IV. CONCLUSIONES	260
V. BIBLIOGRAFIA	267

INTRODUCCION

OBJETO DEL TRABAJO

En esta Memoria se aborda la síntesis del reactivo 1-4, butilendiamina-N,N,N',N'-tetraacético (BDTA), y el estudio de su comportamiento químico analítico cualitativo con los cationes en condiciones diversas de pH, temperatura, etc., así como sus reacciones de enmascaramiento, empleando como soporte tubos de ensayo.

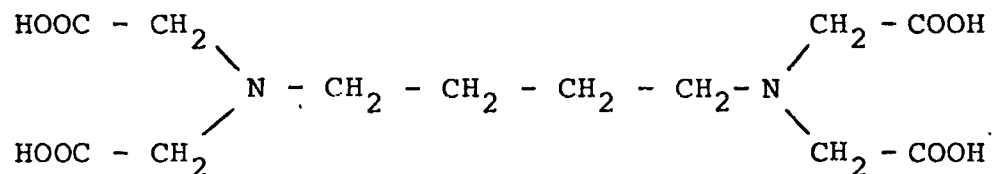
Cuando se observan reacciones positivas se establece la naturaleza de los productos de reacción mediante ensayos adecuados, interpretados por medio de las propiedades analíticas de los iones implicados, y se determina la sensibilidad de aquellas reacciones en las -- que las propiedades físicas de los productos de reacción lo hacen posible.

Finalmente se estudian por vía espectrofotométrica los complejos coloreados más sensibles con objeto de determinar la estequiometría y posible estructura de éstos.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Se dispone de pocos datos bibliográficos sobre el ácido 1,4-butilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético, que será representado a lo largo de esta Memoria por las siglas BDTA.

Su estructura:



y los valores de sus constantes (véase Tabla 1), nos permiten atribuirle posibles propiedades como agente quelatante y comportamiento como ligando polidentado, si bien la longitud de su cadena central le confiere un cierto carácter alifático que entra en competencia con sus propiedades como agente complejante y le resta reactividad con respecto a su homólogo EDTA (ácido etilendiamino-N, N,N',N'-tetraacético), estudiado por G. SCHWARZENBACH(32) y PŘIBIL (25).

De los pocos autores que se ocupan de este reactivo, SCHWARZENBACH y ACKERMANN (31) después de estudiar el EDTA (ácido etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético), investigan homólogos superiores del mismo: APDT (ácido 1,2-propilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético), llamado también MEDTA, (según autores) (44), BDTA (ácido 1,4-butilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético), y el ácido 1,5-pentanodiamino-N,N,N',N'-tetraacético, estableciendo una relación entre las constantes de formación de los complejos con los cationes alcalinotérreos según la longitud de la cadena entre los dos grupos iminodiacetato. Calculan también las constantes de disociación de dicha serie homóloga. (Véase la Tabla 1).

DWYER y GARVAN (9), hacen un estudio de un método general de obtención de racémicos de los ácidos propilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético y de formas ópticamente activas de estos.

Basado en este método, se pone a punto uno en esta Memoria para el BDTA, como se indicará más adelante.

TABLA 1

Fuerza ácida de los sistemas del AEDT, APDT y BDTA

Sistema	pK		
	AEDT (31)	APDT (12)	BDTA (31)
$\text{AH}_4 \rightleftharpoons \text{AH}_3^- + \text{H}^+$	2,00	2,60	1,92
$\text{AH}_3^- \rightleftharpoons \text{AH}_2^{2-} + \text{H}^+$	2,67	3,03	2,66
$\text{AH}_2^{2-} \rightleftharpoons \text{AH}^{3-} + \text{H}^+$	6,16	6,20	9,07
$\text{AH}^{3-} \rightleftharpoons \text{A}^{4-} + \text{H}^+$	10,26	10,84	10,45

I. PARTE EXPERIMENTAL

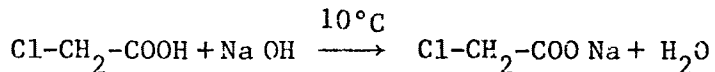
I. 1. SINTESIS E IDENTIFICACION

A) SINTESIS DEL ACIDO 1,4-BUTILENDIAMINO-N,N,N',N'-TETRA-
ACETICO

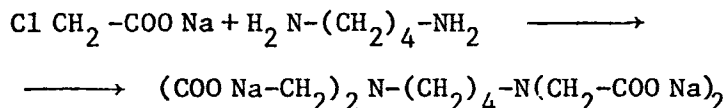
La síntesis que hemos puesto a punto, semejante a la del APDT (9), propuesta por DWYER y GARVAN está basada en la reacción entre la diamina correspondiente y las sales sódicas de los ácidos con los que han de copular. Se han de utilizar las sales en lugar de los ácidos para evitar la reacción secundaria de formación de amidas. De este modo las únicas impurezas posibles son los reactivos que no han reaccionado y el rendimiento obtenido es superior al del método preconizado por SCHWARZENBACH y ACKERMANN (31).

Procedimiento

Se añade gota a gota y con agitación sobre una disolución de 280 g de acidomonocloroacético en 150 ml de agua a 10° C, una disolución de 240 g de hidróxido sódico en 500 ml de agua, procurando que la temperatura no sobrepase los 20° C, para evitar la hidrólisis del cloroácido



A continuación se adicionan 44 g de 1,4-butilendiamina y se deja reaccionar la mezcla durante seis días



A la disolución filtrada se añaden gota a gota, con agitación y enfriamiento, 65 ml de ácido sulfúrico concentrado para obtener el ácido orgánico precipitado. Se frota las paredes con una varilla de vidrio y se deja cristalizar 16 horas. El polvo blanco cristalino resultante se recristaliza por disolución, en la mínima cantidad necesaria de hidróxido dódico, se filtra y se vuelve a reprecipitar con ácido sulfúrico concentrado, gota a gota y con enfriamiento. Esta operación se repite una vez más, lavando el precipitado con agua fría hasta que no dé reacción de sulfatos.

Por último se procede al secado del producto lavando primeramente con etanol y después con éter hasta que dé negativa la reacción de aminas primarias (con cloruro de acetilo). El producto resultante (ácido 1,4-butilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético) se deseca hasta pesada constante, a 80° C.

Rendimiento obtenido 55%.

B) PREPARACION DE LA SAL DISODICA

La forma soluble del BDTA (sal disódica) se prepara añadiendo hidróxido sódico a una suspensión del ácido, hasta que el pH de la solución sea aproximadamente seis. De esta forma tendremos la especie iónica BH_2^{2-}

según puede observarse en el diagrama logarítmico de la Fig. 1.

Procedimiento

Se preparó solución 0,1 M de BDTA como sal disódico, pesando exactamente 35,6280 g disolviendo el producto por el procedimiento ya descrito.

Normalización

El cálculo teórico del equivalente de neutralización arrojó un valor de 178,1; experimentalmente se obtuvo el valor de 174,8, lo que supone una normalidad de 0,203.

Se valoró el BDTA 0,1 M potenciométricamente frente a hidróxido sódico 0,1 M.

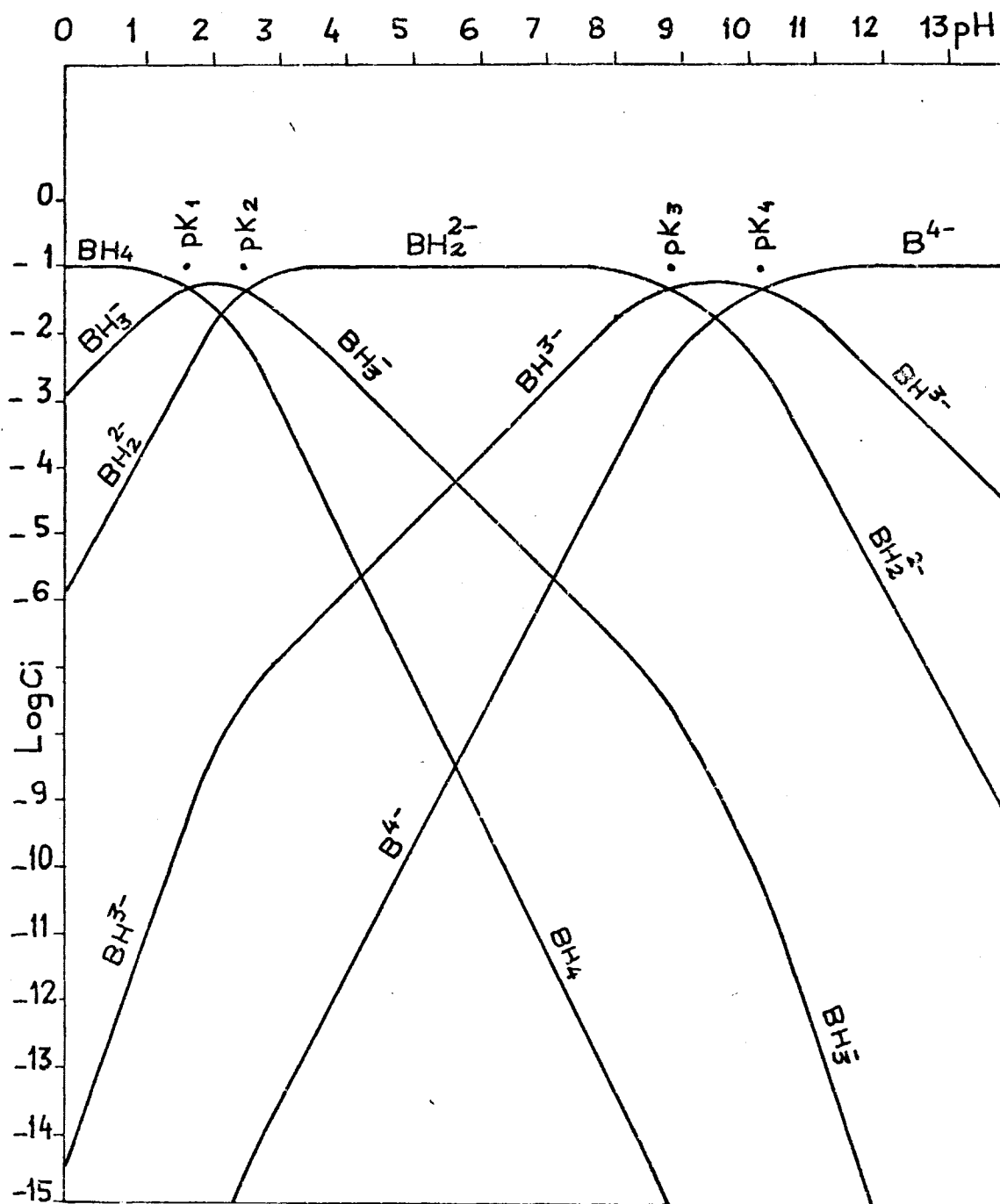


DIAGRAMA $\text{Log Ci} = f(\text{pH})$ para BDTA

FIG 1

C) PUREZA DEL PRODUCTO

Análisis elemental

Se ha realizado el análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno en varias muestras de BDTA, encontrándose se resultados para esos elementos, semejantes a los hallados en la Bibliografía (véase la Tabla I. 2) y los calculados teóricamente para el compuesto:

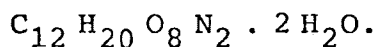


TABLA I. 2

Análisis elemental del BDTA (forma ácida)

Porcentajes	Elementos		
	C	H	N
Experimental (*)	40,39	6,53	7,63
Calculado	40,45	6,78	7,85
Bibliografía (31)	40,53	6,78	8,22

(*) Con error menor del 0,3%

De estos resultados se deduce una pureza del 99,85%, según el contenido en carbono, 96,19% con el nitrógeno, lo que supone un promedio de pureza del orden - del 98% para el producto obtenido.

Nota.- Las diferencias encontradas entre los valores experimentales y los calculados son menores que el error del método analítico.

Análisis gravimétrico (Fig. 2)

La muestra experimenta una primera descomposición entre los 50° C y los 150° C, intervalo en el que se pierde aproximadamente un 10% sobre su peso inicial, que parece corresponder a las dos moléculas de agua de cristalización.

Entre 145° C y 170° C aparece una meseta que puede ser asignada a la sustancia anhidra. A partir de este punto la pirólisis es muy acusada, como sucede a toda molécula orgánica, cesando la pérdida de peso a los 550° C, cuando toda la sustancia se ha transformado en - nitrógeno, dióxido de carbono y agua.

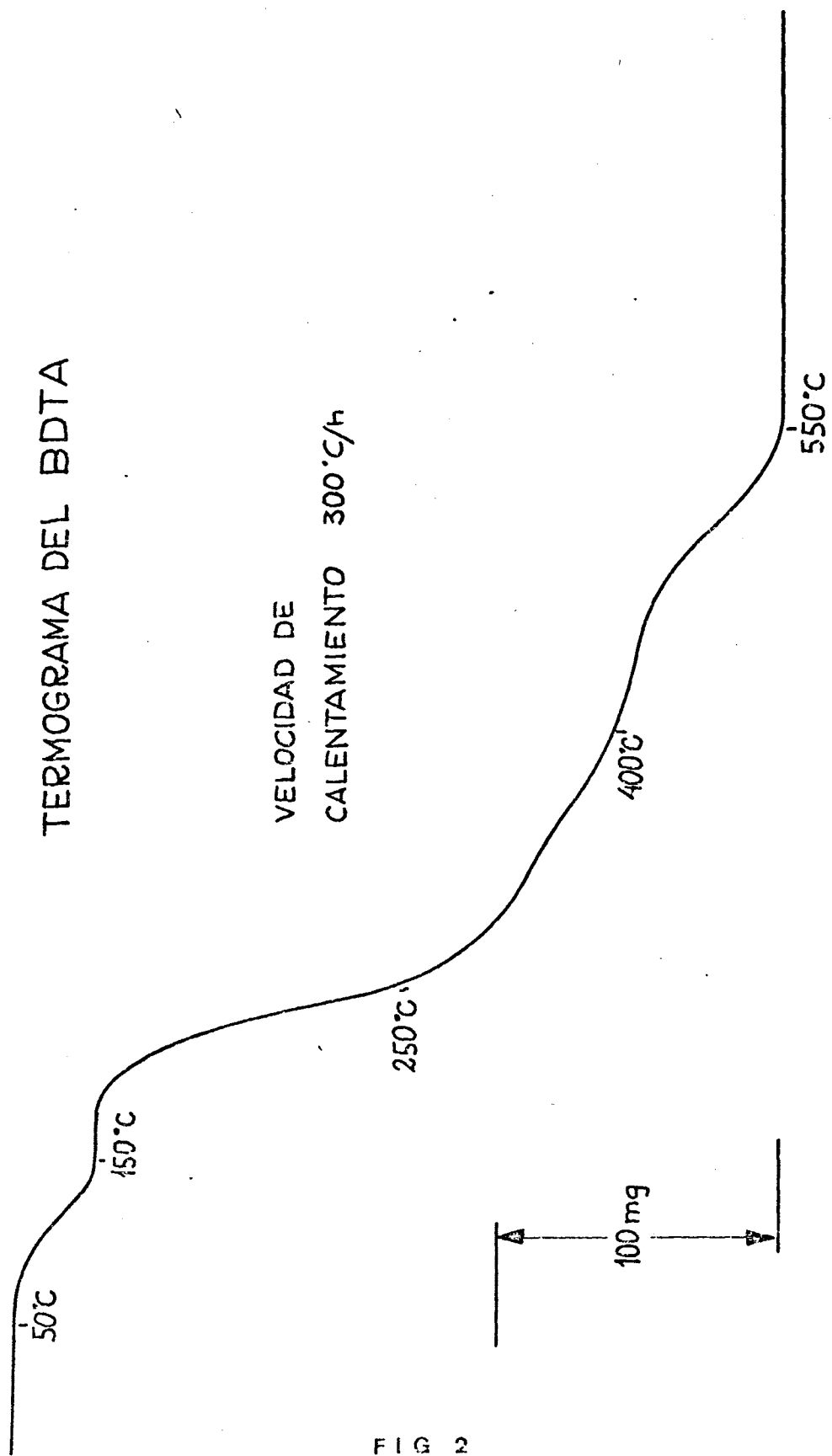


FIG 2

Análisis por espectrometría infrarroja

El espectro realizado, formando una pastilla con bromuro potásico y el compuesto sólido, presenta -- gran sencillez debido probablemente a la simetría de la molécula objeto de estudio. En él (Fig. 3) puede apreciarse la presencia de bandas en la región $1310-1360\text{ cm}^{-1}$, atribuibles a vibraciones de tensión C-N en aminas terciarias, aunque las bandas que aparecen en esta región -- son de escaso valor interpretativo, máxime, si se tiene en cuenta que en esta zona deben aparecer, también, las vibraciones "Twisting" C-H de los grupos CH_2 que -- también posee nuestro compuesto.

La región $3100-3500\text{ cm}^{-1}$ (zona de vibraciones de tensión N-H) no permite sacar conclusiones acerca de la presencia o ausencia de grupos amínicos primarios o -- secundarios, por aparecer en ella las bandas anchas de -- los OH de los agrupamientos carboxílicos. Tampoco en la zona de flexión de los enlaces N-N ($1550-1650\text{ cm}^{-1}$) se aprecia la existencia, o nó, de estos agrupamientos. Sin embargo, no parecen existir bandas de deformación fuera del plano ($650-900\text{ cm}^{-1}$) de N-H.

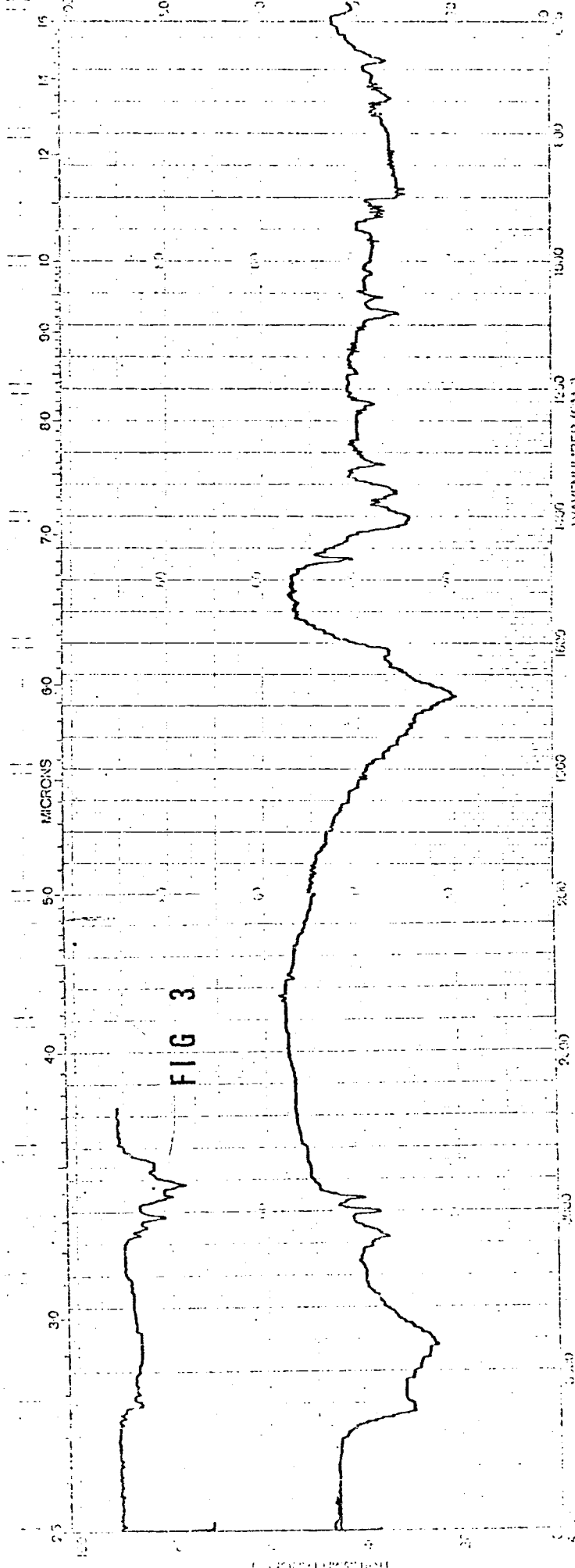


FIG 3

SAMPLE		SOLVENT		REMARKS		SCAN SPEED		OPERATOR	
1		CHLOROFORM				SILENT		DATE	
1		CUT PATH				PAUSE NO. 473-0000		REF. NO.	

De una u otra forma hemos de tener en cuenta que las aminas terciarias resultan muy difíciles de detectar en el I.R.

En cuanto al agrupamiento carboxílico, aparecen varias bandas en la región de $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ (zona de las vibraciones de tensión del OH del grupo carboxilo), debidas al OH libre y a diferentes grados de asociación.

En la región carbonílica ($1000-7040\text{ cm}^{-1}$) se observa una banda ancha, hacia 1690 cm^{-1} (vibración de tensión C-O), cuya frecuencia, relativamente baja, puede atribuirse a asociaciones intramoleculares. En cuanto a la zona, donde aparecen las bandas debidas a la combinación de la tensión de C-O y flexión del OH, ($1395-1440\text{ cm}^{-1}$ y $1211-1320\text{ cm}^{-1}$), aparecen bandas que pudieran ser debidas a estas vibraciones, si bien hemos de tener en cuenta que en esa región se solapan con las de flexión del enlace C-H.

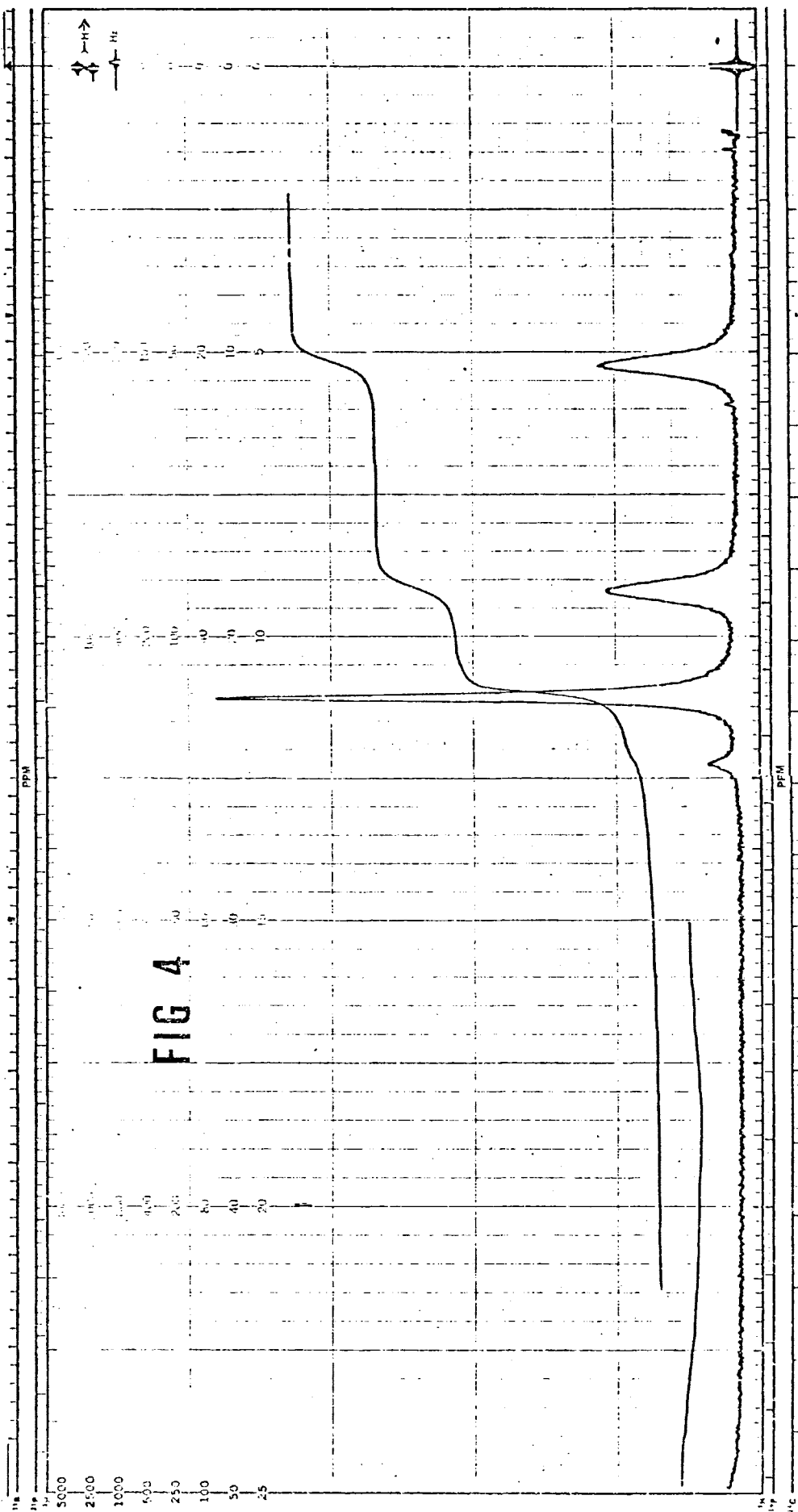
Sí parece existir una banda en la región $350-500\text{ cm}^{-1}$, atribuible a la vibración de flexión, fuera del plano, del OH carbonílico.

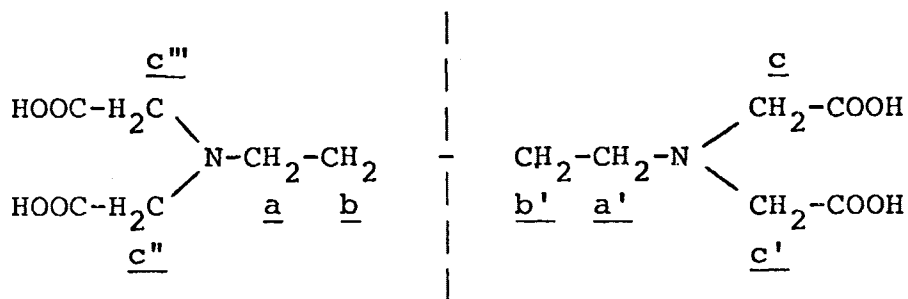
Finalmente, aparece una banda inmediatamente por debajo de 3000 cm^{-1} , atribuible a la tensión C-H de los CH_2 , y otra a 1440 cm^{-1} , que bien pudiera ser de flexión C-H de los mismos agrupamientos.

D) ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA
NUCLEAR

Probando solubilidades del producto, con los diferentes disolventes adecuados para esta técnica espectrofotométrica, resultó ser soluble únicamente en ácido trifluoroacético.

Como puede verse en el espectro, Fig. 4, aparecen tan sólo tres señales, en lugar de seis como cabría esperar. Igual que en el espectro infrarrojo, esta -- simplicidad es debida a que la molécula presenta un plano de simetría, con lo que el espectro se simplifica considerablemente.





Si la molécula no tuviese simetría, los protones resonarían en campos distintos, y los a no serían equivalentes a los a', ni los b a los b', ni los c, c', c'' y c'''. Al ser equivalentes todos los protones representados con las mismas letras, el campo que hay que aplicar para que éstos entren en resonancia es el mismo, y como consecuencia, las seis señales teóricas se reducen a tres, ya que cada par de protones, resuenan en la misma zona del espectro.

La curva integral nos da la relación de protones a, b y c, que están en la proporción 1:1:2, respectivamente.

Los protones c, han de dar un singlete correspondiente a 8H. Teóricamente un singlete debería de aparecer a 2,95 p.p.m., por aplicación de las reglas de

SHOOLERY

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1,25 + 1,0 + 0,7 = 2,95 \text{ p.p.m.}$$

en el espectro esta señal aparece a 4,4 p.p.m.

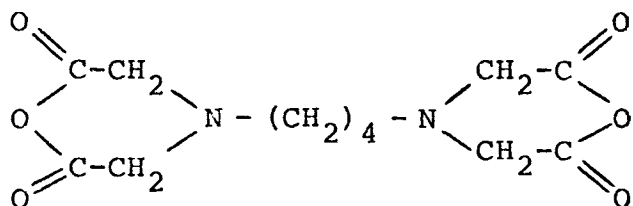
Los protones a deberían de dar una única señal de multiplicidad tres (triplete), correspondiente a cuatro protones. Esto concuerda con los resultados experimentales, si tenemos en cuenta que la molécula, por ser muy simétrica, tiene una constante de acoplamiento J - muy pequeña, y por tanto es difícil, aún con un buen espectrofotómetro, dar con claridad la estructura fina de las bandas. Esta señal por aplicación de las reglas de SHOOLERY debería de dar $\delta = 2,25 \text{ p.p.m.}$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1,25 + 0,00 + 1,00 = 2,25 \text{ p.p.m.}$$

sin embargo, en el espectro aparece a 3,7 p.p.m.

Los protones b dan una señal idéntica a los a (con la misma multiplicidad), correspondiente a cuatro protones. Por aplicación de las reglas de SHOOLERY, esta señal debería aparecer a 1,25 p.p.m. en lugar de 2,1 p.p.m. como aparece en el espectro.

Finalmente, no podemos descartar, aunque parece poco probable, la posibilidad de que por la acción del disolvente nuestro compuesto se hubiese ciclado a la forma de anhídrido:



De esta forma la curva integral coincidiría también con la relación protónica del anhídrido.

Sin embargo, las señales teóricas a las que -- aparecían las señales protónicas en el compuesto ciclado, tampoco corresponden con las obtenidas experimentalmente, y parece descartada en el espectro I.R. la banda intensa que en la región de los 1200-1300 cm⁻¹ debería presentar el anhídrido cíclico debido a las vibraciones de tensión C-O del anhídrido semejantes a las de un éter.

Con objeto de dilucidar las diferencias entre los valores teóricos y los experimentales, se realizaron dos espectros de RMN (ácido etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético) compuesto que no ofrece dificultades en la -

interpretación de sus señales estando ambas muestras disueltas en ácido trifluoroacético.

El resultado fue que tanto en un espectro como en otro, las señales se desplazan en la misma proporción, lo que prueba que las anomalías observadas son debidas al disolvente. Este impide, además, ver los hidrógenos ácidos, por lo que resulta inútil intentar un barrido hacia campos más bajos.

Tampoco se puede descartar la posibilidad de impurezas de naturaleza ferromagnética en el producto (por manipulación con espátula, etc.) que perturbarían el espectro de RMN.

II. EL BDTA COMO REACTIVO Y COMO ENMASCA-
RANTE DE CATIONES

Este Capítulo se ocupa del estudio general de la reactividad del BDTA y de las propiedades enmascarantes sobre las reacciones de cationes con reactivos generales.

II. 1. REACTIVOS

1. Disolución de BDTA 0,1 M en forma de BH_2^{2-}

Se preparó por neutralización con hidróxido sódico hasta $\text{pH} = 6,0$ de una disolución del ácido, tal como se indica en la página 8.

2. Disoluciones de los cationes

Preparadas de la forma habitual. La concentración de estas disoluciones es 0,100 M, excepto en los casos siguientes: platino(IV) 0,060 M; oro(III) 0,020 M y paladio(II) 0,020 M.

II. 2. PROCEDIMIENTO GENERAL

A) Reactividad del BDTA

Sobre la disolución del catión, contenida en tubo de ensayo, se va añadiendo el reactivo, observándose los fenómenos que tienen lugar; principalmente aparición de precipitados y de coloraciones.

Se estudia la influencia del medio en las reacciones y se determina la sensibilidad de las mismas.

Finalmente, mediante consideraciones teóricas y ensayos cualitativos adicionales, se establece la naturaleza de los productos de reacción.

B) Acción enmascarante

Se estudia la influencia que sobre las reacciones de los cationes con los reactivos generales ejerce el BDTA en exceso: en general, se utiliza una relación molar BDTA/Catión aproximadamente 10.

Nota.- Se ordenan los cationes según los grupos de la marcha analítica del sulfhídrico.

II. 3. RESULTADOS.- DISCUSION

II. 3. 1. CATIONES DEL PRIMER GRUPO

Plata(I), mercurio(I), talio(I), wolframio(VI)

PLATA(I)

A) REACCION

En medio neutro o poco ácido se forma un precipitado blanco gelatinoso, que contiene plata y BDTA. La precipitación no es total (quedan en disolución catión - plata y BDTA).

Sensibilidad: $pD = 3,8$.

Composición del precipitado.- Al tratarlo con ácido clorhídrico o con sulfuro - sódico se transforma respectivamente en cloruro o sulfuro de plata, liberándose BDTA - que pasa a la disolución, donde puede identificarse por su reacción con cromo(III) - (véase la pág. 82).

Propiedades del precipitado

a) Calentando la suspensión que lo contiene, se vuelve gris y después negro por formación de plata metálica; además se deposita un espejo de plata en las paredes del tubo.

b) Por la acción de la luz solar, el precipitado ennegrece, liberándose plata metálica.

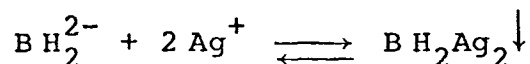
c) Es soluble en los reactivos formadores de complejos típicos con el ión plata: disolución de amoníaco, tiosulfato sódico o cianuro potásico.

d) Es soluble en ácidos, incluso en acético; reprecipita de estas disoluciones al alcalinizar a partir de $\text{pH} \approx 5$.

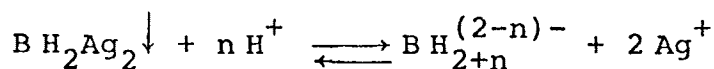
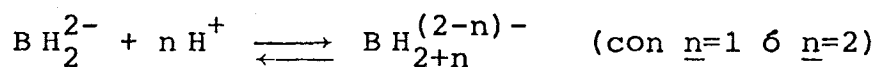
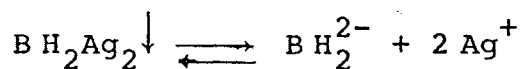
e) Si se trata el precipitado, previamente lavado, con hidróxido sódico, se transforma parcialmente en óxido de plata, pero tanto el óxido de plata como el precipitado original se disuelven en exceso de BDTA en medio alcalino, reprecipitando al acidificar paulatinamente.

Interpretación

a) Especie que origina el precipitado.- Dado que la precipitación se produce a pH neutro o ligeramente ácido y teniendo en cuenta las solubilidades del precipitado parece que la especie precipitante debe ser la predominante a esa acidez, es decir, BH_2^{2-} , según puede verse en el diagrama logarítmico de la Fig. 1. La reacción de precipitación probable será, por tanto,

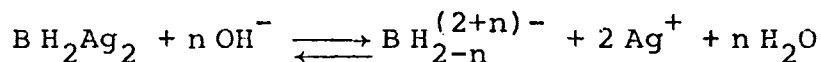
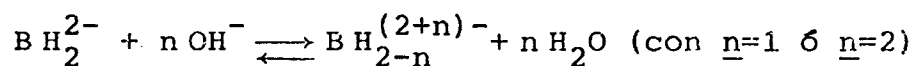
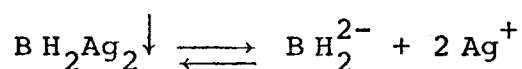


b) Solubilidad del precipitado en medio ácido.- Sin duda es debida a la transformación del BH_2^{2-} en especies más protonadas. Estas especies pueden quedar libres en disolución a causa de la reacción



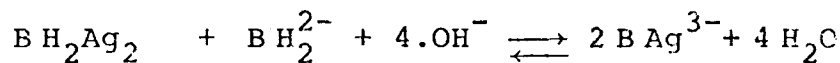
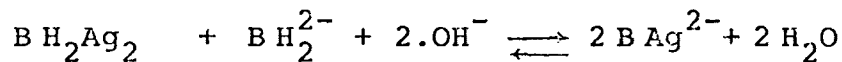
También puede formarse el complejo BH_3Ag

c) Solubilidad del precipitado en medio alcalino.- La causa es la transformación de BH_2^{2-} en especies menos protonadas (véase la Fig. 1), BH^{3-} ó B^{4-} , - que pueden quedar libres según



o bien formar con ión plata complejos $\text{BHA}g^{2-}$ ó $\text{BA}g^{3-}$.

d) Solubilidad en exceso de BDTA en medio alcalino.- Este hecho solo puede ser debido a la formación - de complejos solubles $\text{BHA}g^{2-}$ ó $\text{BA}g^{3-}$ según las reacciones



Conclusión

El ión plata además de precipitar de forma incompleta con BDTA en medio neutro o ligeramente ácido, - forma complejos aniónicos en medio alcalino y con exceso de reactivo, e incluso es posible la formación del complejo neutro BH_2Ag en medio ácido. Para aclarar esta cuestión es preciso realizar otros estudios, no incluidos en esta Memoria.

B) ENMASCARAMIENTO

Los estudios realizados se exponen con sus resultados en la Tabla II-1: en ella puede observarse la - escasa acción enmascarante del BDTA sobre el ión plata; solamente se enmascara la precipitación de óxido de plata(I) con disolución de hidróxido amónico (añadido paso a paso), y parcialmente la precipitación de carbonato de

TABLA II-1

Enmascaramiento de plata(I)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
Na OH 2 M	Precipitado negro ($\text{pH} \approx 7-8$)	$\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$
NH_3 2 M (añadido gota a gota)	No se observa reacción	-
CO_3Na_2 0,5 M	Precipitado blanco (muy escaso) ($\text{pH} \approx 7-8$)	$\text{CO}_3\text{Ag}_2 \downarrow$
SH_2	Precipitado negro (a cualquier pH)	$\text{S Ag}_2 \downarrow$
CrO_4K_2 0,5 M	Precipitado rojo, soluble NH_3	$\text{CrO}_4\text{Ag}_2 \downarrow$
I K 0,5 M	Precipitado amarillo claro	$\text{I Ag} \downarrow$
Cl H 2 M	Precipitado blanco, soluble NH_3	$\text{Cl Ag} \downarrow$
CN K 2 M	Precipitado blanco, soluble exceso	$\text{CN Ag} \downarrow$
SO_4Fe	Precipitado negro; aparece en el tubo espejo de Ag metálica	$\text{Ag} \downarrow$

plata. Estos hechos revelan la escasa estabilidad de los complejos de plata(I) con BDTA.

Cuando se tratan el óxido de plata o el carbonato de plata con BDTA a ebullición se disuelven los precipitados, pero la disolución toma un color pardo y termina deposiitándose un espejo de plata metálica.

MERCURIO(I)

A) REACCION

Da con BDTA un precipitado blanco abundante, par
cialmente soluble en un gran exceso de reactivo.

La precipitación no es total (quedan en disolu-
ción catión Hg_2^{2+} y BDTA).

Sensibilidad: $\text{pD} = 2,5$.

Composición del precipitado.- Al tra-
tar el precipitado con ácido clorhídrico se
transforma en cloruro mercurioso, liberando
BDTA que se identifica con cromo(III) (véase
pág. 82).

Si se disuelve el precipitado en áci-
do sulfúrico, reactivo en el que es soluble
(véase más adelante), también pueden identi-
ficarse mercurio(I) y BDTA en la disolución.

Propiedades del precipitado

a) Es soluble en ácidos nítrico y sulfúrico 2 N,
pero insoluble en ácido acético 2 N.

b) El ácido clorhídrico transforma el precipitado en cloruro mercurioso.

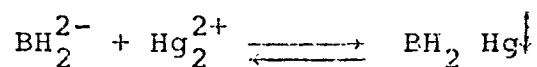
c) Es soluble en hidróxido amónico 2 M, dando una disolución transparente que lentamente en frío o rápidamente por la acción del calor origina una turbidez seguida de ennegrecimiento.

d) Tratando el precipitado con hidróxido sódico 2 N se dismuta.

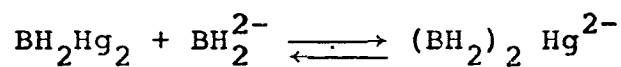
Interpretación

a) Especie que origina el precipitado

A la vista de la solubilidad del precipitado en hidróxido amónico y en exceso muy grande del reactivo BDTA, parece que la especie que origina el precipitado es BH_2^{2-} :

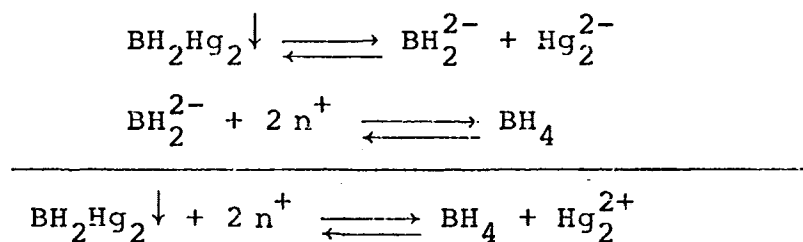


soluble en exceso



b) Solubilidad en ácidos fuertes

Es debida a la transformación del anión del precipitado en BH_4 sin disociar (véase la Fig. 1) según:



La insolubilidad del precipitado en medio acético descarta casi por completo la existencia de complejo mercurioso con BH_3^- .

c) Solubilidad en hidróxido amónico

Se explica por la transformación del BH_2^{2-} en BH^{3-} , que forma un complejo incoloro poco estable con ión mercurioso lentamente dismutable; el proceso se acelera - por aumento de la temperatura.

d) Acción del hidróxido sódico sobre el precipitado

El ennegrecimiento que se observa es sin duda debido a la dismutación del catión. Este hecho prueba que el ión mercurioso no forma complejo con la especie B^{4-} 6, si lo forma, el complejo es muy poco estable (véase la Fig. 1).

Conclusión

El ión mercurioso da con BH_2^{2-} un precipitado blanco soluble en medio fuertemente ácido por formación de BH_4 .

Existe un complejo del ión mercurioso con la especie BH^{3-} , pero no se observan complejos con BH_3^- ni con B^{4-} , bien porque no existen o porque son muy poco estables.

B) ENMASCARAMIENTO

Los resultados experimentales obtenidos, se resumen en la Tabla II-2, en la que se aprecia un escaso poder enmascarante del BDTA, debido, sin duda, a la tendencia del ión Hg_2^{2+} a dismutarse al aumentar el valor del pH: el sulfuro y el yoduro son insolubles en BDTA; en -- cambio el cloruro, insoluble en medio ácido, es soluble a $\text{pH} > 4$. El cromato mercurioso se disuelve en BDTA a ebullición.

TABLA II-2

Enmascaramiento del mercurio(I)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
Na OH 2 M	Precipitado negro, dismutación, a pH \approx 5	Hg^{2+} y Hg^0
NH_3 2 M	No se aprecia reacción hasta pH \approx 8 en que se dismuta	-
SH_2	Precipitado negro a cualquier pH	$\text{S Hg} \downarrow$ y $\text{Hg} \downarrow$
CO_3Na_2 0,5 M	No se aprecia reacción hasta pH \approx 8 en que se dismuta	-
CrO_4K_2 0,5 M	En medio amoniacal precipitado amarillo, en medio acético no se aprecia reacción	$\text{CrO}_4\text{Hg}_2 \downarrow$
I K 0,5 M	Precipitado verde amarillo, que se dismuta en exceso de reactivo	$\text{I}_4\text{Hg}^=$ y $\text{Hg} \downarrow$
Cl H 2 M	Precipitado blanco. Añadiendo cloruro en tampón acetato no se aprecia reacción	$\text{Cl}_2\text{Hg}_2 \downarrow$
CN K 2 M	Dismutación	$\text{Hg}(\text{CN})_4^=$ y $\text{Hg} \downarrow$

TALIO(I)

A) REACCION

No se observa reacción aparente alguna entre el talio(I) y el BDTA.

b) ENMASCARAMIENTO

En la Tabla II-3 se exponen los reactivos ensayados y los resultados obtenidos; se observa que el talio(I) no forma complejo con BDTA.

TABLA II-3

Talio(I)

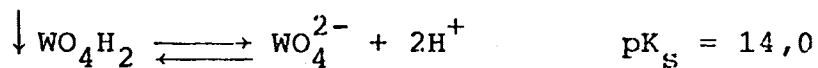
Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
Na OH 2 M	No se observa reacción	-
NH ₄ OH 2 M	No se observa reacción	-
CO ₃ Na ₂ 0,5 M	No se observa reacción	-
SH ₂	Precipitado negro (pH ≥ 6)	S Tl ₂ ↓
CrO ₄ K ₂ 0,5 M	Precipitado amarillo	CrO ₄ Tl ₂ ↓
I K 0,5 M	Precipitado amarillo	I Tl↓
Cl H 2 M	Precipitado blanco	Cl Tl↓

Ninguno de los precipitados son solubles en BDTA; el de cloruro se disuelve en caliente por aumento de la disociación.

WOLFRAMIO(VI)

Como era de esperar, el wolframato no origina con BDTA ningún precipitado ni complejo.

El precipitado de óxido wolfrámico hidratado se disuelve, sin embargo, en exceso de reactivo a ebullición; este hecho es debido a la alcalinidad del reactivo (pH=6,0) que provoca la transformación de ácido wolfrámico en wolframato, según



ya que se alcanzará una concentración 10^{-2} M de WO_4^{2-} cuando pH = 6,0, según se deduce de la expresión del producto de solubilidad.

II. 3. 2. CATIONES DEL SEGUNDO GRUPO

Plomo(II), mercurio(II), bismuto(III), cadmio(II), cobre(II), paladio(II), arsénico(III y V), antimonio(III y V), estaño (II y IV), molibdeno(VI), oro(III), platino(IV).

PLOMO(II)

A) REACCION

En medio neutro o poco ácido da un precipitado blanco cuajoso, que contiene plomo y BDTA.

En la disolución resultante se observa un notable aumento de la acidez ($\text{pH} \simeq 2-3$).

Sensibilidad: $\text{pD} = 3,0$.

Composición del precipitado.- Con sulfuro forma sulfuro de plomo, identificándose con cromo(III) el BDTA liberado en la reacción (véase pág. 82).

Propiedades del precipitado

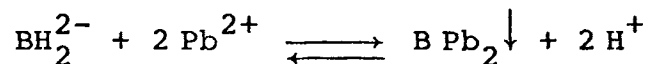
- a) Como otros precipitados de plomo, éste se dissuelve en agua caliente, reprecipitando por enfriamiento.
- b) Es soluble en ácidos cuyo anión no forme precipitado con ión plomo; se disuelve incluso en ácido acético.
- c) Se disuelve en exceso de reactivo.
- d) Se disuelve también en medio alcalino (hidróxido sódico).

Interpretación

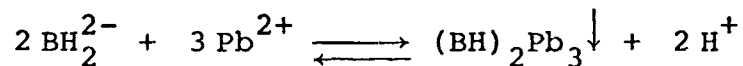
El Pb^{2+} forma con el BDTA un precipitado fácilmente soluble en exceso de reactivo, por formación de un posible complejo incoloro estable.

a) Especie que origina el precipitado

El aumento de acidez que tiene lugar durante la reacción de precipitación del plomo(II) con BDTA, se debe a la liberación de protones según la reacción:

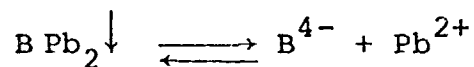


ó también

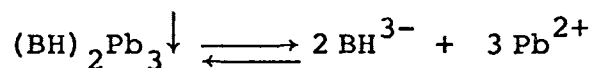


b) Solubilidad en caliente ó en exceso de reactivo

La disolución del precipitado en caliente se explica por el desplazamiento del equilibrio

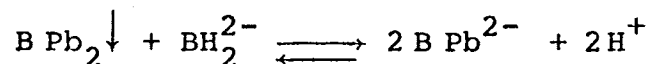


ó también

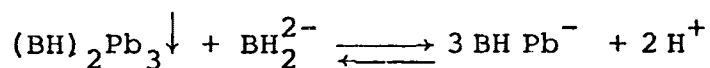


al aumentar con la temperatura el producto de solubilidad.

En exceso de BDTA se solubiliza el precipitado por formación de BPb^{2-} ó BHPb^-



ó bien

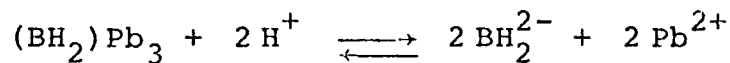


c) Solubilidad en ácidos

La solubilidad en ácidos está ocasionada por la considerable dismutación en estos medios de la concentración de B^{4-} ó BH^{3-} al formarse especies iónicas más - protonadas (véase la Fig. 1) según:

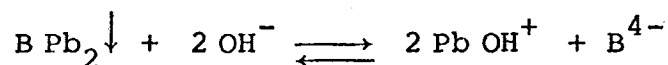


ó bien por el desplazamiento del equilibrio:

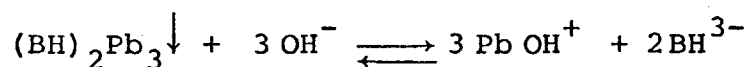


d) Solubilidad en hidróxido sódico

En medio alcalino el precipitado se disuelve por formación de especies básicas del plomo solubles:



ó bien



Estos hechos permiten afirmar que el plomo(II) forma con el BDTA un complejo estable incoloro.

B) ENMASCARAMIENTO

La acción enmascarante del BDTA sobre las reacciones de precipitación del plomo(II) con los reactivos - generales, se resume en la Tabla II-4. Se observa que en presencia de un exceso de BDTA se inhibe la precipitación con hidróxido, carbonato, cianuro y cloruro, al ser las - sales de plomo correspondientes solubles en BDTA.

TABLA II-4

Enmascaramiento de Pb(II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
Na OH 2 M	No se observa reacción	-
NH ₃ 2 M	No se observa reacción	-
SH ₂	Precipitado negro a cualquier pH	S Pb ↓
CO ₃ Na ₂ 0,5 M	No se observa reacción	-
CrO ₄ K ₂ 0,5 M	Precipitado amarillo en todos los medios, salvo en medio amoniacal que solo precipita en caliente	CrO ₄ Pb ↓
SO ₄ H ₂ 2 M	Precipitado blanco	SO ₄ Pb ↓
I K 0,5 M	Precipitado amarillo en todos los medios, menos en medio amoniacal que no precipita	I ₂ Pb ↓
CN K 2 M	No se observa reacción	-
Cl H 2 M	No se observa reacción	-
H ₂ O ₂ 10 vol.	Precipitado pardo	Pb O ₂ ↓

En cambio, los precipitados de cromato, sulfuro y sulfato de plomo son insolubles en BDTA.

MERCURIO(II)

A) REACCION

Da en medio ácido ($\text{pH} \approx 3$) con exceso de BDTA un precipitado blanco voluminoso. La precipitación no es total (queda en disolución ión mercurico -reacción con cloruro estannoso- y BDTA -reacción con cromo(III)-).

Sensibilidad: $\text{pD} = 3,5$

Composición del precipitado.- El precipitado disuelto en ácido nítrico diluido, da reacción de mercurio(II) con cloruro estannoso y de BDTA con cromo(III) (medio acético).

Propiedades del precipitado

a) Es soluble en ácido nítrico 2 N y ácido clorhídrico 2 N e insoluble en ácido acético.

b) Es soluble en tampón acético-acetato ($\text{pH}=4,5$).

c) Es soluble en hidróxido amónico 2 N .

d) Es soluble en tiocianato potásico.

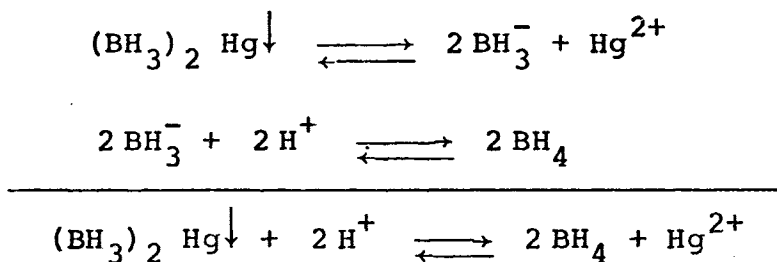
e) Es soluble en hidróxido sódico, mientras el pH alcanzado sea inferior a 12. Pero al alcalinizar más aparece un precipitado de óxido mercúrico.

Nota.- El óxido mercúrico es soluble en BDTA.

Interpretación

a) Especie que origina el precipitado.- Dado el pH de precipitación y la solubilidad del precipitado en medio más ácidos (NO_3H 2 N) o más alcalinos (tampón acético) parece que la especie precipitada es BH_3^- .

b) Solubilidad en ácido nítrico 2 N.- Se interpreta por transformación del BH_3^- en BH_4 :



c) Solubilidad en tampón acético-acetato y en hidróxido amónico 2 N.- Es debida a la transformación del BH_3^- del precipitado en BH_2^{2-} ó en BH^{3-} , respectivamente. Sin embargo, teniendo en cuenta que a $\text{pH} > 2,3$ el ión mercurico precipita como ácido, la solubilidad total observada sólo puede interpretarse admitiendo que el mercurio(II) forma complejo con BH_2^{2-} y con BH^{3-} .

d) Comportamiento con hidróxido sódico.- La solubilidad en hidróxido sódico a $\text{pH} < 12$ concuerda con las interpretaciones anteriores. La precipitación de óxido a $\text{pH} > 12$ indica que no existe el complejo BHg^{2-} ó es menos estable que el óxido.

Concuerdan estas explicaciones también con la solubilidad del óxido mercurico en BDTA.

Según la bibliografía (44) el mercurio(II) forma un complejo muy estable con BDTA ($\text{pK} = 20,81$).

Conclusión

El ión mercúrico da a pH \simeq 3 con BH_3^- un precipitado blanco, soluble en medio más ácido por formación de BH_4 y en medio más alcalino por formación de complejos BH_2Hg ($2,7 < \text{pH} < 9,1$) ó BH Hg^- ($9,1 < \text{pH} < 10,5$).

El complejo BH Hg^- origina a pH \geq 12 un precipitado de óxido mercúrico con liberación de B^{4-} .

B) ENMASCARAMIENTO

La acción enmascarante del BDTA sobre las reacciones de precipitación del mercurio(II) se resumen en la Tabla II-5.

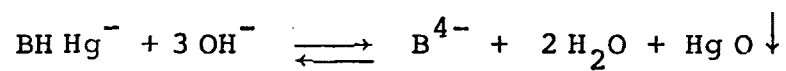
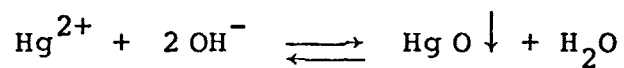
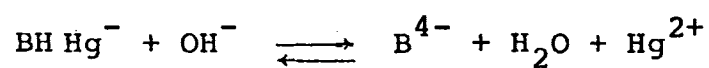
Las únicas reacciones de precipitación que no resultan enmascaradas son las que da el mercurio(II) con sulfuro y con yoduro. Las demás están enmascaradas. Sin embargo, con un gran exceso de hidróxido sódico (pH $>$ 12) precipita el óxido mercúrico en presencia de BDTA por for

TABLA II-5

Mercurio(II)

Reactivo	Fenómenos observados	Producto de reacción
Na OH 2 M	Precipitado amarillo a pH \approx 11-12	Hg O ↓
NH ₃ 2 M	No se observa reacción	-
SH ₂	Precipitado negro a cualquier pH	S Hg ↓
CO ₃ Na ₂ 0,5 M	No se observa reacción	-
CrO ₄ K ₂ 0,5 M	No se observa reacción	-
I K 0,5 M	Precipitado rojo soluble exceso	I ₂ Hg ↓
CN K 2 M	No se observa reacción	-
S CN K 0,5 M (añadido gota a gota)	No se observa reacción	-

marse B^{4-} y Hg^{2+} libre por acción del pH:



BISMUTO(III)

A) REACCION

Se ha comprobado que no da con BDTA ningún precipitado ni coloración.

Los precipitados que se obtienen al - alcalinizar una disolución de bismuto en presencia de BDTA están constituidos por sales básicas de bismuto carentes de BDTA.

B) ENMASCARAMIENTO

Del mismo modo, se ha observado que el BDTA no enmascara ni total ni parcialmente las reacciones de bismuto(III) con hidróxido sódico, amoníaco, carbonato sódico, cromato potásico, sulfuro, yoduro ni tiocianato.

Al parecer, el bismuto no forma complejos con BDTA, o, si los forma, son muy poco estables.

CADMIO

A) REACCION

Da con el reactivo y a ebullición un enturbiamiento blanco, que evoluciona lentamente a una forma cris-
talina poco voluminosa.

Sensibilidad: pD = 2,5

Composición del precipitado.- Si se mezclan BH_2^{2-} y cadmio en relación molar 1:1, la disolución resultante, después de centrifugar y separar el precipitado, está exenta de BH_2^{2-} y de cadmio.

Disolviendo el precipitado en hidróxi-
do amónico, puede identificarse en la disolu-
ción cadmio con sulfuro sódico y BDTA con -
cromo(III) (véase pág. 82).

Propiedades del precipitado

a) Es soluble en ácidos minerales diluídos, pe-
ro insoluble en acético 2 N.

b) Es soluble en hidróxido amónico y en cianuro potásico.

c) Es insoluble en exceso de BDTA.

d) Tratado el precipitado con hidróxido sódico se transforma a $\text{pH} > 10$ en hidróxido de cadmio.

e) Tratada la disolución transparente obtenida en frío por mezcla de cadmio y reactivo con hidróxido sódico aparece precipitado de hidróxido de cadmio a $\text{pH} > 10$.

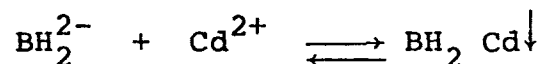
Otras observaciones

Tratado el hidróxido de cadmio con BDTA se disuelve el precipitado, quedando una disolución incolora.

Interpretación

a) Especie que origina el precipitado.- Dadas

las propiedades de éste, se trata al parecer de BH_2^{2-} :



b) Solubilidad en ácidos.- La solubilidad se debe a la transformación de BH_2^{2-} en BH_4 sin disociar (sólo es soluble en ácidos minerales, no en acético -véase la Fig. 1-).

c) Solubilidad en complejantes del cadmio.- Se explica la solubilidad en hidróxido amónico y en cianuro por acción de estos reactivos sobre el catión.

d) Solubilidad del hidróxido de cadmio en BDTA.- Es explicable por la existencia de un complejo "cadmio(II)-BDTA". Según la bibliografía (44) este complejo es bastante estable ($\text{pK} = 11,87$). El complejo parece tener la fórmula BHCd^- , como se deduce de las consideraciones siguientes:

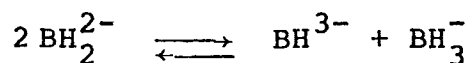
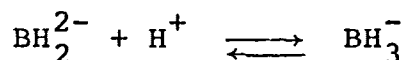
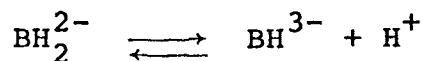
1^a) El cadmio debería precipitar como hidróxido a $\text{pH} \geq 8$.

2^a) La forma BH^{3-} del complejo es predominan-

te entre pH \simeq 9 y pH \simeq 10.

3^a) El retraso en la precipitación del cadmio - como hidróxido sólo parece ser debido a la formación de - un complejo entre Cd^{2+} y BH^{3-} .

e) Insolubilidad de BH_2Cd en exceso de reacti-
vo.- El reactivo BH_2^{2-} en exceso tampona el pH a un va-
lor aproximadamente 6 por autorreacción del BH_2^{2-} según



al quedar en disolución concentraciones iguales de BH^{3-} y BH_3^- (véase la Fig. 1) y el complejo BHCd^- sólo se forma a pH entre 8 y 10, según se ha visto experimentalmente y tal como explica el diagrama del BDTA (en que puede verse que a dicho valor del pH la especie predominante es precisamente BH^{3-}).

f) Sensibilidad de la precipitación.- La escasa sensibilidad es debida a las propiedades físicas del reac

tivo: color blanco, elevada cristalinidad y por ello es
so volumen.

B) ENMASCARAMIENTO

Los ensayos realizados acerca del poder enmascar
rante del BDTA sobre las reacciones del cadmio(II) resumid
das en la Tabla II-6 indican que los únicos precipitados
capaces de formarse en presencia de un exceso de BDTA son
el sulfuro y el hidróxido, este último sólo a $\text{pH} > 10$. El
sulfuro de cadmio es totalmente insoluble en BDTA.

Estos hechos confirman la existencia del complej
jo antes citado.

TABLA II-6

Enmascaramiento del cadmio(II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
Na OH 2 M	Precipitado blanco a pH >10	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$
NH_3 2 M (añadido gota a gota)	No se observa reacción	-
CO_3Na_2 0,5 M	No se observa reacción	-
SH_2	Precipitado amarillo en medio clorhídrico, tampón acético y amoniacal e hidróxido sódico	$\text{S Cd} \downarrow$
CN K 2 M	No se observa reacción	-

COBRE(II)

A) REACCION

Da una coloración azul estable al calor y al tiempo más intensa que la propia del catión en medio acuoso, pero menos que la del complejo amoniacal correspondiente.

Sensibilidad: $pD = 3,0$

Otras observaciones

El hidróxido de cobre(II) se disuelve en BDTA con color azul.

El óxido de cobre(II) lo hace con más dificultad, incluso en caliente.

Las disoluciones de complejo amoniacal de cobre(II) sufren una disminución de color al añadir el reactivo.

Interpretación

Los hechos observados permiten admitir la existencia de un complejo "cobre(II)-BDTA" más estable que el amoniacal, pero menos coloreado, por lo que la reacción es menos sensible que con hidróxido amónico.

B) ENMASCARAMIENTO

La acción enmascarante del BDTA sobre las reacciones generales del cobre se resumen en la Tabla II-7.

Experimentalmente se encuentra que el BDTA enmascara las reacciones de precipitación del cobre(II), - excepto con sulfuro, yoduro y ferrocianuro.

TABLA II-7

Enmascaramiento del cobre(II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
Na OH 2 M	No se observa reacción	-
NH ₃ 2 M (añadido gota a gota)	No se observa cambio aparente	-
CO ₃ Na ₂ 0,5 M	No se observa reacción de precipitación, palidece el color azul	-
SH ₂	Precipitado negro (medio ácido y alcalino)	S Cu ↓
I K 0,5 M	Precipitado pardo y liberación I ₂	I ₂ Cu ₂ ↓ + I ₂
CN K 2 M	Se produce decoloración	Cu(CN) ₃ ²⁻
Fe(CN) ₆ K ₄ 0,5 M	Precipitado pardo rojizo	Fe(CN) ₆ Cu ₂ ↓
S CN K 0,5 M	No se observa reacción	-

PALADIO(II)

A) REACCION

Al añadir el reactivo a las disoluciones de paladio(II) en medio ácido se intensifica la coloración amarilla de la disolución. La coloración obtenida es estable a la acción del calor.

Sensibilidad: muy pequeña.

B) ENMASCARAMIENTO

En la Tabla II-8 se exponen los resultados obtenidos. Obsérvese que en presencia de BDTA en exceso están inhibidas todas las reacciones del paladio con los reactivos ensayados, excepto la precipitación con sulfuro y yoduro.

C) INTERPRETACION

El paladio(II) forma con BDTA un complejo de co
lor amarillo.

TABLA II-8

Paladio(II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de Reacción
Na OH 2 M	En frío no se observa <u>varia</u> ción alguna; al calentar, - se intensifica la colora- ción amarilla de la disolu- ción	-
NH ₄ OH 2 M	No se observa cambio aparen <u>te</u> ; al calentar se decolora la disolución	-
SH ₂	Precipitado negro a cual- quier pH	↓ S Pd
I K 0,5 M	Precipitado negro	↓ I ₂ Pd
CO ₃ Na ₂ 0,5 M	No se observa cambio aparen <u>te</u>	-

ARSENICO(III y V)

No dan lugar a ninguna reacción aparente con el reactivo, que además no enmascara las reacciones propias de los iones.

Sin embargo el arseniato amónico magnésico es soluble en BDTA por formación del -- complejo $Mg B^=$.

ANTIMONIO(III y V)

Al añadir un exceso de reactivo a las disoluciones ácidas de antimonio(III ó V) se origina un precipitado blanco de hidróxidos o sales básicas como consecuencia de la alcalinización de la disolución por dilución y por acción del propio reactivo ($pH \simeq 6$); pero no se observa reacción de estos iones con BDTA.

El precipitado de antimonio(III) con hidróxido se disuelve parcialmente en exceso de BDTA.

ESTAÑO(II y IV)

Se comportan de forma análoga al antimonio. El BDTA no ejerce acción enmascarante sobre estos cationes.

MOLIBDENO(VI)

No reacciona.

SELENIO(IV)

No reacciona.

TELURO(IV)

No reacciona.

ORO (III)

A) REACCION

Con BDTA en exceso aparece lentamente en frío y rápidamente en caliente una suspensión intensamente coloreada (azul por transparencia y pardo rojiza por reflexión).

La reacción transcurre en condiciones óptimas en medio ácido, pero también tiene lugar en medio alcalino con menor intensidad.

Sensibilidad: $pD = 4,5$

Propiedades del precipitado

a) El precipitado, separado por centrifugación, es insoluble en ácidos nítrico o clorhídrico concentrados, parcialmente soluble en cianuro potásico con residuo pardo rojizo y totalmente soluble en agua regia.

b) Está constituido por oro metálico.

Se estableció esta composición por disolución en agua regia e identificación del oro por su reacción con bencidina en me dio acético.

c) Es insoluble en exceso de BDTA.

B) ENMASCARAMIENTO

El BDTA no ejerce acción enmascarante alguna so bre las reacciones del oro(III).

C) INTERPRETACION

El potencial normal del sistema $\text{Au}^{3+}/\downarrow\text{Au}$ es su ficientemente elevado (1,38 voltios) para justificar la - posibilidad de reducción del oro(III) a metal. La reac- ción es lenta, como corresponde a la interacción entre un

ión metálico y un sistema orgánico irreversible; pero se acelera notablemente por elevación de temperatura, según se ha indicado.

El comportamiento del oro(III) con BDTA es similar al que presenta frente a AEDT, APDT (isopropilendiaminotetraacetato) (15) ó ACDT (ciclohexandiaminotetraacetato) (24).

PLATINO(IV)

A) REACCION

Al añadir BDTA a disoluciones de ácido cloropl_atínico se aprecia una notable disminución de la coloración amarilla de dichas disoluciones, hecho que parece indicar la existencia de un complejo "platino(IV)-BDTA".

B) ENMASCARAMIENTO

El reactivo no enmascara al platino(IV) en sus reacciones con cloruro estannoso, yoduro potásico, ácido sulfhídrico e hidróxido sódico.

En cambio el cloroplatinato potásico se disuel-ve en BDTA.

Estos hechos prueban la existencia de un complejo poco estable "platino(IV)-BDTA".

II. 3. 3. CATIONES DEL TERCER GRUPO

Hierro(II y III), aluminio(III), cromo(III), titanio(IV), vanadio(V), uranio(VI), berilio(II), circonio(IV), torio(IV), lantano(III), cerio(III y IV), níquel(II), cobalto(II), manganeso(II) y cinc(II).

HIERRO(II)

No se observa reacción con BDTA ni el reactivo enmascara las reacciones características del catión.

Se utilizó una disolución de sal de MOHR recién preparada en agua hervida y fría.

HIERRO(III)

A) REACCION

El BDTA reacciona con el hierro(III), a pH moderadamente ácidos para dar un complejo de color amarillo, algo más intenso que el formado con ácido clorhídrico (solución patrón).

En medio alcalino sólo tienen existencia ciertos complejos ternarios, pues los binarios Fe(III)-BDTA, se descomponen por precipitación del hidróxido férrico a $\text{pH} \geq 7$.

B) ENMASCARAMIENTO

En la Tabla II-9.1 se exponen los resultados obtenidos por enmascaramiento con BDTA de las reacciones del ión férrico con los reactivos generales.

Se observa que el BDTA inhibe la precipitación

del hidróxido, tanto si se utiliza como reactivo hidróxido sódico como amoniaco, hasta un pH aproximado de 7.

También impide la precipitación de carbonato férrico (6 hidróxido férrico, por hidrólisis del ión carbonato), dando lugar a la formación de un nuevo complejo, - posiblemente ternario, entre pH 6-7 y 9, de color verde - botella, si el ión carbonato se agrega en exceso, cuidadosamente y en frío.

Si el carbonato se añade lentamente sobre una - solución fría de hierro(III), BDTA y agua oxigenada en - exceso, la coloración amarilla se intensifica dando una - tonalidad topacio intensa. Si la solución no está lo suficientemente fría comienza a aparecer un precipitado pardo a la par que se desprenden gases y calor.

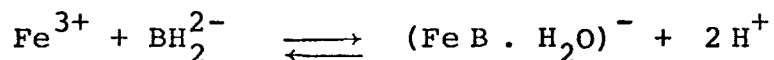
Al adicionar hidroxilamina 0,1M sobre el complejo verde botella obtenido anteriormente el complejo pasa a tener un color morado muy oscuro, estable al tiempo, que por ebullición se transforma en incoloro. Si en este momento se enfría la solución y se añade agua oxigenada, la disolución adquiere la tonalidad topacio, anteriormente - descrita.

No interfiere las reacciones con los iones sulfuro, yoduro o sulfocianuro. Sin embargo, en medio amoniacal, parece ser que el azul de Prusia sufre un complejamiento con BDTA, dando una coloración violeta oscura.

Esta reacción será objeto de un estudio posterior.

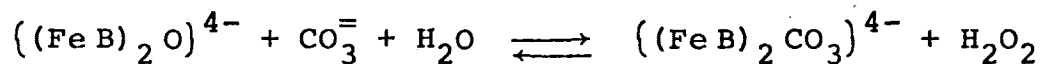
C) INTERPRETACION

En medio moderadamente ácido el hierro(III) - compleja con el BDTA según la reacción



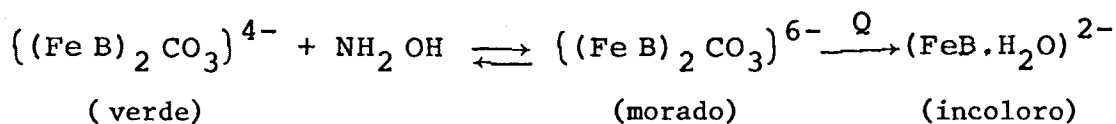
El compuesto heptacoordinado se ha formulado siguiendo a SCHUGAR y colaboradores (30) que dan este mecanismo para las reacciones del ión férrico con AEDT y HEDTA; si el - complejo se alcaliniza (pH 6-7) tiende a intensificarse - el color por formación de un dímero: $((\text{Fe B})_2\text{O})^{4-}$.

La adición de ión carbonato sobre el último -- complejo formulado pudiera interpretarse como la substitución del oxígeno coordinante por el grupo carbonato

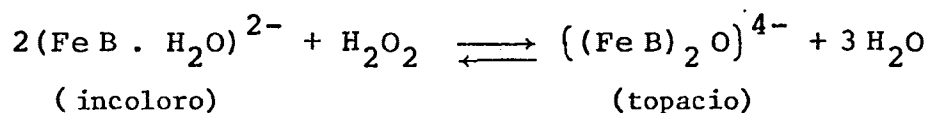


dependiendo la formación de uno u otro compuesto del exceso del segundo ligando que predomine, carbonato o agua - oxigenada.

La hidroxilamina tiene un efecto reductor y su acción sobre el complejo ternario con carbonato pudiera - tener lugar según el mecanismo siguiente



Si este último complejo se oxida con agua oxigenada



se obtiene el oxocompuesto anteriormente mencionado.

TABLA II-9. 1.

Enmascaramiento del hierro(III)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
Na OH 2 M	Precipitado pardo gelatinoso ($\text{pH} \geq 7-11$)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$
NH_4OH 2 M	En frío al llegar a $\text{pH} \approx 7$ el color amarillo se transforma en pardo rojizo estable al tiempo que por ebullición precipita pardo gelatinoso de hidróxido	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
CO_3Na_2 0,5 M	En frío por adición cuidadosa del reactivo a $\text{pH} \approx 6-7$ aparece una coloración verde botella que se intensifica al llegar a $\text{pH} \approx 9$, es estable al tiempo, pero que por ebullición precipita pardo de hidróxido	-
SH_2	Precipitado negro ($\text{pH} \geq 7$)	$\text{S Fe} \downarrow$
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ 0,5 M	En medio acético y clorhídrico precipitado azul de Prusia; en medio amoniacal intensa coloración violeta oscura	$(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3\text{Fe} \downarrow$
I K 0,5 M	Aparición de yodo	I_2
S CN K 0,5 M	Color rojo en medios ácidos y alcalinos (ClH , AcH y NH_4OH)	$\text{Fe}(\text{S CN})_6^{3-}$

TABLA II-9. 2.

Enmascaramiento de hierro(III)-BDTA-CO₃Na₂

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
Na OH 2 M	Se aprecia la rápida aparición de un precipitado pardo (pH \approx 11-12)	Fe(OH) ₃ ↓
NH ₄ OH 2 M	Lentamente desaparece la coloración verde botella y se torna pardo (pH \approx 9-10) seguido de la lenta aparición de precipitado pardo	Fe(OH) ₃ ↓
SH ₂	Precipitado negro (pH básico del complejo \approx 9)	S Fe ↓
Fe(CN) ₆ K ₄ 0,5 M	Coloración azul oscura, ausencia de precipitado	-
I K 0,5 M	No se aprecia reacción aparente, la solución queda del mismo color verde	-
S CN K 0,5 M	Color rojo intenso	Fe(S CN) ₆ ³⁻
H ₂ O ₂ (10 vol.)	Color topacio intenso, desprendimiento de calor, turbidez parda de tipo coloidal, que enfriado rápidamente desaparece, quedando la solución topacio intenso	-

Nota.- Los ensayos precedentes se han realizado formando previamente el complejo de color verde botella de hierro(III), BDTA y carbonato sódico (pH \approx 9).

CROMO(III)

A) REACCION

En medios de pH 3-4 el cromo(III) reacciona en caliente (mejor a ebullición) con BDTA, originando una coloración violeta intensa estable.

En frío la reacción es muy lenta; solamente se aprecia cierta coloración violeta después de transcurrido bastante tiempo.

Sensibilidad: $pD = 4,0$.

Otras observaciones

La coloración violeta antes descrita es estable hasta $pH \approx 8$ en que pasa a verde (cromito u otra especie o mezcla de ambos), que por ebullición da un precipitado de hidróxido de cromo.

A temperatura ambiente esta precipitación tiene lugar a $pH > 10$.

B) ENMASCARAMIENTO

En frío el BDTA no ejerce reacción enmascarante alguna sobre las reacciones del cromo(III). Además el hidróxido de cromo(III) es insoluble en BDTA,

Pero, si se obtiene a ebullición y en medio acético la coloración violeta antes descrita se observan las modificaciones de reactividad que se indican en la Tabla II-10.

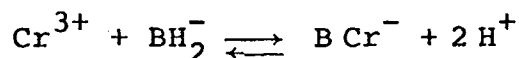
Como se aprecia en estos ensayos la acción enmascarante del BDTA es prácticamente nula, a no ser que previamente se provoque la formación de la coloración violeta "cromo-BDTA" (medio acético en caliente); pero una vez obtenida esta coloración el cromo(III) queda enmascarado.

Interpretación

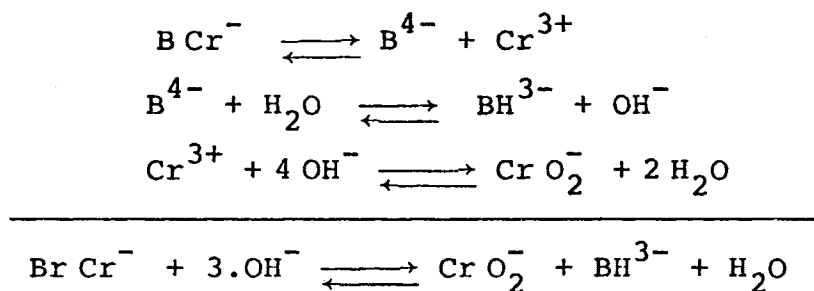
La formación de la coloración violeta al reaccionar el cromo(III) con BDTA y el enmascaramiento del cromo(III) en dicho estado solamente puede achacarse a la

formación de un complejo estable.

Dada la estabilidad de la coloración entre pH 3 y 8, y a la vista del diagrama logarítmico del BDTA en función del pH, parece que la fórmula más probable del citado complejo debería ser BH_2Cr^+ . Sin embargo, si se mezclan cantidades aproximadamente estequiométricas cromo(III) en disolución a pH = 2- y BDTA (pH \simeq 6) se obtiene una disolución fuertemente ácida (del orden de 1 a 1,5). Este hecho prueba que tiene lugar una liberación de protones, simultánea a la formación del complejo BCr^-



Al alcalinizar a pH > 8 las disoluciones de BCr^- , el complejo se destruye por acción de los iones OH^- sobre B^{4-} y Cr^{3+} , según el esquema



Por esto se obtiene una disolución verde de cromito, que por ebullición se hidroliza a hidróxido de cromo.

NOTA.- La reacción del BDTA con cromo(III) en medio acético a ebullición es una reacción sensible, útil para la identificación del cromo y del BDTA; posteriormente se rá objeto de un estudio espectrofotométrico.

TABLA II-10

Enmascaramiento del cromo(III)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
Na OH 2 M	La coloración violeta del complejo cambia a verde a pH \approx 8. A pH > 10 precipita el hidróxido	Cr O_2^-
NH ₄ OH 2 M	La coloración del complejo cambia a verde oscuro a pH \approx 8	Cr O_2^-
CO ₃ Na ₂ 0,5 M	La coloración del complejo cambia a verde oscuro a pH \approx 8	Cr O_2^-
SH ₂	En medio ácido no se altera la coloración del complejo. En medio alcalino color verde de cromito	-
H ₂ O ₂ (10 vol.)	En medio ácido no se altera la coloración violeta del complejo, en medio alcalino color amarillo de cromato. El complejo cromo(III)-BDTA se origina aún en presencia de H ₂ O ₂ (medio acético)	-

Los ensayos precedentes se han realizado formando previamente el complejo "cromo(III)-BDTA" en medio acético.

ALUMINIO

Al ir añadiendo progresivamente reactivo, precipita hidróxido de aluminio en cuanto se alcanza la necesaria alcalinidad.

Se ensayó la presencia de aluminio en el precipitado disuelto en ácido por la reacción con alizarinas ; así mismo se comprobó la ausencia de BDTA (ensayo con cromo(III) - en medio acético.

El hidróxido de aluminio es insoluble en BDTA y este reactivo no enmascara las reacciones del aluminio(III).

Por tanto el aluminio(III) no forma complejos estables con el reactivo.

TITANIO (IV)

Al añadir el reactivo se origina un precipitado blanco de hidróxido de titanio por efecto de la alcalinidad, pero no tiene lugar ninguna reacción directa.

El BDTA no enmascara las reacciones del titanio(IV), ni disuelve sus precipitados (hidróxido, ácido metatitánico, ferrocianuro).

VANADIO(V)

En medio ácido y a ebullición persistente el BDTA en exceso origina con vanadio(V) una coloración azul estable.

En cambio a temperatura ambiente no tiene lugar la citada reacción.

Sensibilidad: $pD = 2,0$.

Influencia del pH

Al ir alcalinizando progresivamente la disolución azul de vanadio-BDTA obtenida en caliente y en medio ácido, la coloración sufre el las siguientes transformaciones:

- a) A pH ligeramente ácido el color pasa a amarillo verdoso.
- b) A pH de 7 a 10 se hace azul violeta pálido.
- c) A pH > 11 el color se hace pardo.

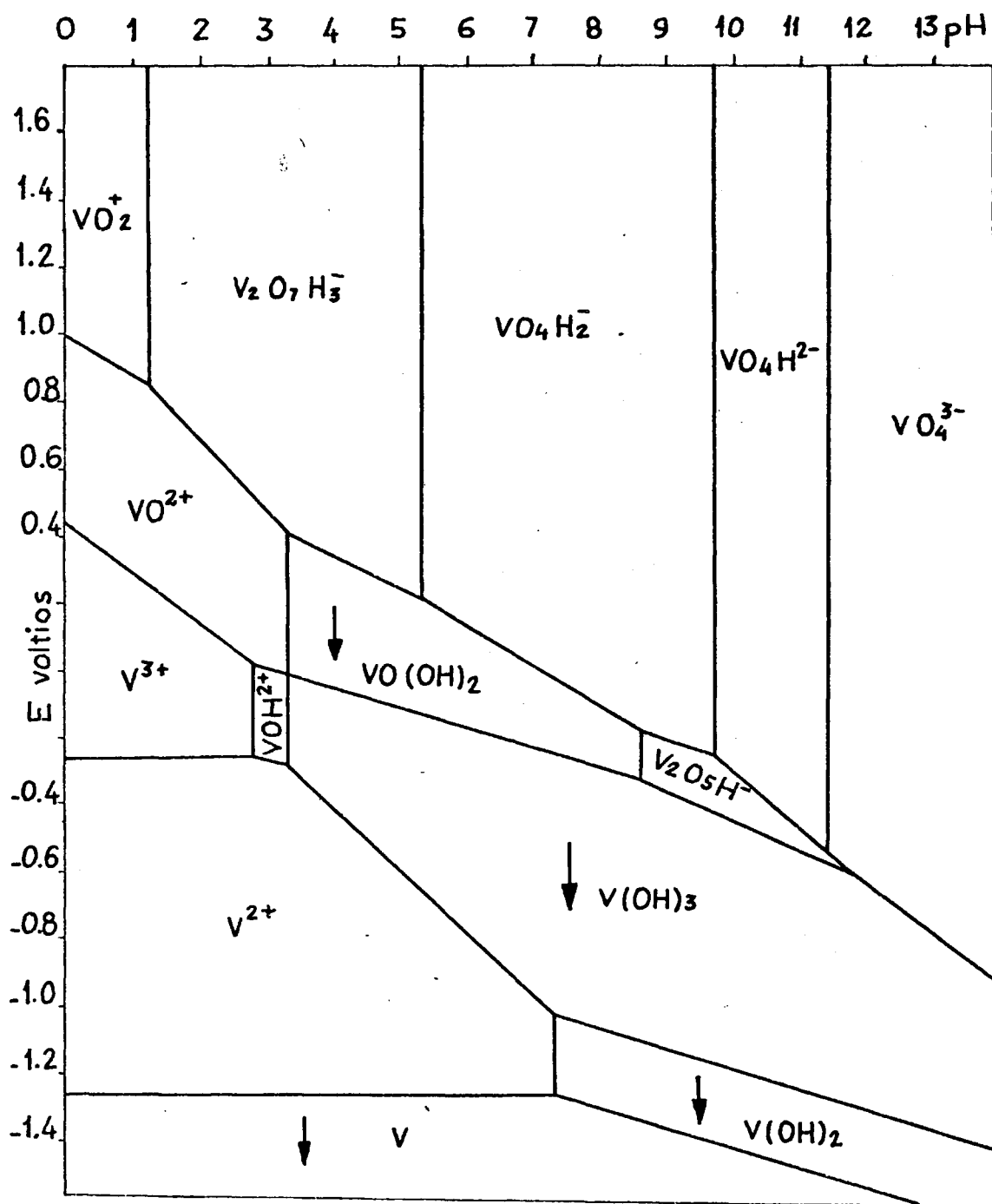


DIAGRAMA $E = f(\text{pH})$ DEL VANADIO

FIG 5

Interpretación

1ª) La coloración azul obtenida al hervir en medio ácido las disoluciones de vanadio con BDTA en exceso es achacable a la reducción del vanadio(V) a vanadio(IV) por el reactivo con posterior formación de un complejo "vanadio(IV)-BDTA".

Este comportamiento del vanadio no constituye un caso único; es cualitativamente idéntico cuando se sustituye el BDTA por otros ligandos poliaminopolicarboxilados como AEDT (37) ó APDT (15).

Se confirmó esta teoría mediante el estudio y comparación del espectro de absorción de estas disoluciones y de disoluciones obtenidas por mezcla de vanadio(IV) con exceso de BDTA en las mismas condiciones de acidez.

Nada tiene de particular la reducción del vanadio(V) a vanadio(IV), ya que en medio ácido el vanadio(V) es bastante oxidante (véase la Fig. 5 (42)).

2ª) Según el diagrama E-pH del vanadio (Fig. nº 5) el vanadio(IV) debería precipitar $\downarrow \text{VO}(\text{OH})_2$ a pH de 3,3 a 8,6; al no aparecer este precipitado hay que admi-

tir la existencia de un complejo "vanadio(IV)-BDTA".

3ª) El color pardo que aparece a $\text{pH} = 11$ es debido al $\text{V}_2\text{O}_5\text{H}^-$ formado (véase el diagrama), que en medio más alcalino sufre una dismutación, por lo que al acidular no reaparece el complejo azul.

URANIO(VI)

A) REACCION

En medios de pH 2-3 el BDTA forma con uranio(VI) un precipitado amarillo muy pálido, que contiene uranio y BDTA. La precipitación no es total (quedan en disolución uranio y BDTA).

Sensibilidad: $pD = 2,5$.

Composición del precipitado. Disuelto el precipitado en ácido acético, da reacción positiva de uranilo con ferrocianuro y de BDTA con cromo(III).

Propiedades del precipitado

a) Se disuelve en agua caliente, reprecipitando al enfriar.

b) Es soluble en ácidos clorhídrico 2 N y acético 2 N.

En medio acético el BDTA da con uranilo una coloración amarilla más intensa que la propia del catión; alcalinizando esta disolución a pH 4-5 precipita el diuranato.

c) Se disuelve en exceso de reactivo.

B) ENMASCARAMIENTO

Al estudiar la acción enmascarante del BDTA sobre las reacciones de precipitación del uranio(VI) se encuentra que el reactivo orgánico impide principalmente la reacción con agua oxigenada y la precipitación con fosfato disódico, si bien el fosfato de uranilo una vez precipitado no se disuelve en BDTA.

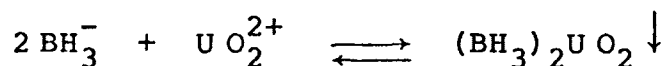
Los precipitados de sulfuro de uranilo y de diuranato sódico se disuelven en exceso de BDTA. Pero al añadir hidróxido sódico 2 N a una disolución de uranio(VI) y BDTA precipita el diuranato sódico hacia pH 4; y cuando se hace pasar gas sulfhídrico en medio amoniacal aparece un precipitado de sulfuro de uranilo.

C) INTERPRETACION

a) Especie que origina el precipitado

Dado que la precipitación se produce a $\text{pH} \approx 2-3$ y teniendo en cuenta las solubilidades del precipitado, - parece que la especie precipitante debe ser la predominante a esa acidez, es decir BH_3^- , según puede verse en el -- diagrama logarítmico de la Fig. 1.

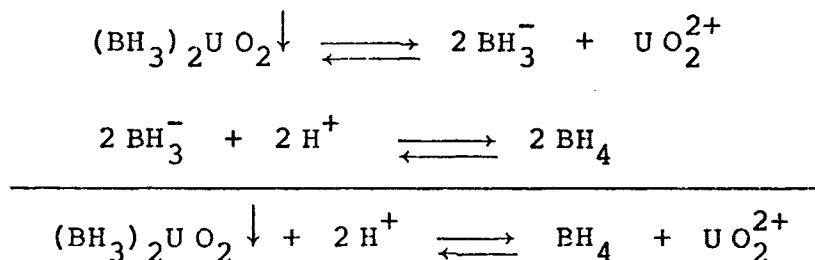
La reacción de precipitación probable será, por tanto



b) Solubilidad del precipitado en medio ácido

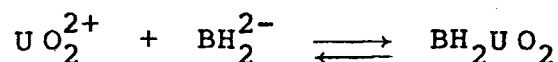
$\text{pH} < 2$

Sin duda es debido a la transformación del anión del precipitado en la especie sin disociar BH_4 (Fig. 1) de acuerdo con



c) Solubilidad en ácido acético 2 M y en exceso de reactivo

Es debida a la transformación del BH_3^- en BH_2^{2-} por el aumento de pH, formando el complejo soluble BH_2UO_2 amarillo intenso y estable hasta pH \approx 4-5 según la reacción



La precipitación del diuranato a pH del orden de 4-5 se explica teniendo en cuenta que a esos medios el catión UO_2^{2+} no es estable en solución, pasando a precipitar como diuranato.

Por tanto, el ión uranilo da con BH_3^- un precipitado amarillo claro soluble en medio ácido fuerte por formación de BH_4 y en acético 2 M por formación de un complejo amarillo intenso con BH_2^{2-} estable únicamente hasta pH \approx 4-5.

BERILIO(II)

El BDTA no reacciona con este ión, ni enmascara sus reacciones de precipitación. Al parecer no forma ningún complejo estable.

Sin embargo, añadiendo exceso de reactivo a una disolución de berilio(II) aparece un precipitado de hidróxido, a causa de la alcalinización consiguiente.

CIRCONIO(IV)

En medio ácido el circonio(IV) da con el reactivo un precipitado blanco cuajoso.

Sensibilidad: $pD = 4,2$.

Composición del precipitado. Disuelto en ácido clorhídrico, se comprueba que contiene circonio (reacción con alizarinas) y BDTA (reacción con cromo(III)).

El precipitado es soluble en ácido clorhídrico 2 N, pero insoluble en acético.

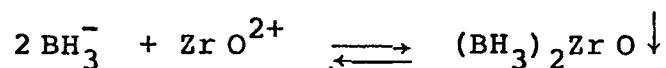
En medio alcalino, el precipitado se transforma en hidróxido, pasando el BDTA a la disolución.

Interpretación

a) Especie que origina el precipitado

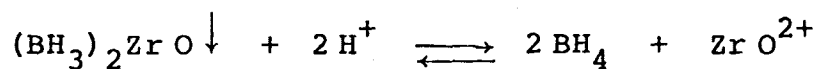
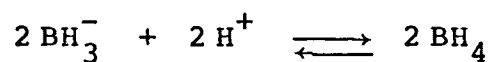
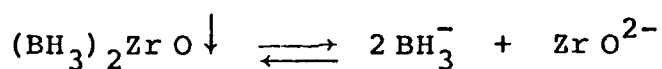
Dado el pH de precipitación y la solubilidad del precipitado en medios más ácidos (ClH 2 M) parece que la

especie precipitante es BH_3^- según la reacción



b) Solubilidad en clorhídrico 2 M

Se interpreta por transformación del BH_3^- en BH_4 , según



c) Comportamiento frente a los álcalis

La transformación del precipitado en hidróxido de circonio, se explica por la gran insolubilidad de éste.

TORIO (IV)

En medio ácido (pH \approx 1-2) da con BDTA un abundante precipitado blanco cuajoso. La precipitación es total (se comprobó en la disolución la ausencia de torio y de BDTA).

Sensibilidad: pD = 4,0

Composición del precipitado. Disuelto en ácido nítrico 2 M, se comprobó la presencia de BDTA con cromo(III) en medio acético (véase pág. 82) y de torio con iodato potásico en medio ácido.

Propiedades del precipitado

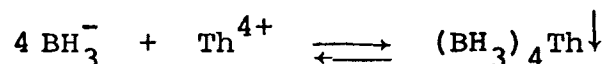
a) Soluble en ácido clorhídrico 2 M y nítrico 2 M, e insoluble en ácido acético.

b) En medios poco ácidos o alcalinos se transforma en hidróxido de torio gelatinoso, liberando BDTA que pasa a la disolución.

Interpretación

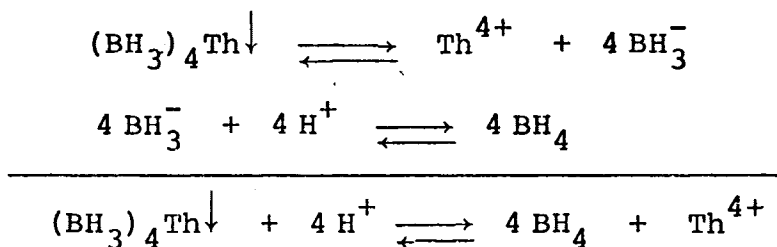
a) Especie que origina el precipitado

Teniendo en cuenta el pH de precipitación y la solubilidad del precipitado en ácidos fuertes, se deduce que la especie precipitante es BH_3^- , de acuerdo con la reacción



b) Solubilidad en ácidos fuertes

Es debida a la transformación del BH_3^- en la especie sin disociar BH_4 , según



c) Comportamiento frente a los álcalis

La transformación del precipitado $(\text{BH}_3)_4\text{Th}$ en hidróxido de torio se explica por la insolubilidad de éste ($K_s = 10^{-46}$), causada por la gran acidez del catión.

LANTANO(III)

A) REACCION

Origina con el reactivo a pH muy poco ácido y en caliente, tras unos minutos de reposo, un escasísimo precipitado blanco de aspecto típicamente cristalino. En medio ácido fuerte no se aprecia reacción.

Sensibilidad: No se determinó por ser muy pequeña.

Propiedades del precipitado

a) Es soluble en ácido clorhídrico 2 M y acético 2 M.

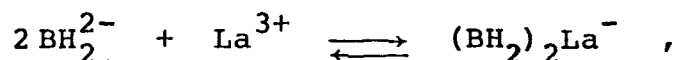
b) Soluble en frío, precipitando al calentar.

c) En medios alcalinos (Na OH 2 M y NH_4OH 2 M) este escaso precipitado blanco pasa a hidróxido, de aspecto gelatinoso, disolviéndose en BDTA en exceso y a ebullición.

Interpretación

a) Especie que origina el precipitado

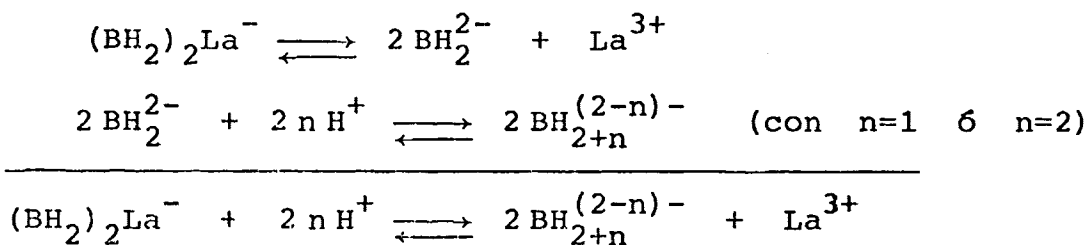
Dadas las propiedades de éste se trata al parecer de BH_2^{2-} , según el equilibrio poco desplazado a la derecha



especie iónica incolora que por la acción del calor cristaliza lentamente bajo la forma $(\text{BH}_2)_2\text{La Na}$.

b) Solubilidad en ácidos

Sin duda debido a la gran solubilidad de la posible sal sódica $(\text{BH}_2)_2\text{La Na}$, e incluso (en medios fuertemente ácidos) a la transformación del BH_2^{2-} en especies más protonadas. Estas especies pueden quedar libres en solución a causa de la reacción



c) Comportamiento frente a los álcalis

La aparición de un precipitado gelatinoso blanco de hidróxido es debido primeramente a la influencia - del pH sobre el catión La^{3+} procedente de la disociación del $(\text{BH}_2)_2\text{La}^-$ y en segundo lugar a la transformación (en medios muy alcalinos) de BH_2^{2-} en especies menos protonadas como BH^{3-} , B^{4-} .

Conclusión

El ión lantano(III) forma con BH_2^{2-} un complejo incoloro muy disociado, estable a $\text{pH} < 7$, cuya sal sódica puede cristalizar lentamente en soluciones relativamente concentradas.

No se aprecia la formación de complejos con BH^{3-} ó B^{4-} , bien por no existir o por ser muy poco estables al entrar en competencia con la reacción de precipitación del hidróxido de lantano(III).

B) ENMASCARAMIENTO

El BDTA no impide las reacciones de precipitación del lantano(III).

CERIO(III)

En medio ácido no se apreciaba reacción aparente alguna entre el ión cerio(III) y BDTA. Por otra parte al adicionar hidróxido amónico a las soluciones de cerio(III) conteniendo un exceso de BDTA, no aparece precipitado de hidróxido en medio alcalino, lo cual prueba la existencia de un complejo.

Sin embargo, el BDTA no inhibe las demás reacciones de precipitación del cerio(III): el hidróxido, el oxalato y el fosfato de cerio(III) son insolubles en BDTA.

Nota.- Véase la discusión incluída en el apartado siguiente, "cerio(IV)".

CERIO(IV)

En medio ácido se produce una turbidez amarilla, que desaparece lentamente en frío e instantáneamente en caliente, quedando la disolución incolora.

La disolución incolora resultante no contiene cerio(IV) (reacción negativa con - fosfato disódico) y sí cerio(III) (precipitado blanco con oxalato sódico).

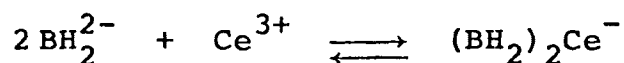
Otras observaciones

- a) El hidróxido de cerio(IV) es insoluble en BDTA.
- b) Si se añade hidróxido amónico 2 M a la disolución incolora obtenida tratando cerio(IV) con BDTA, no se aprecia precipitación alguna.
- c) En cambio, si se adiciona hidróxido sódico 2 M, se origina un precipitado blanco gelatinoso.

Interpretación

a) Especies reaccionantes

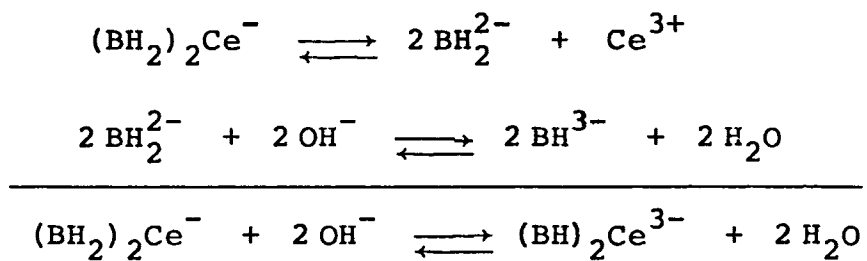
La decoloración del cerio(IV) en presencia de BDTA a pH ácido y los ensayos antes citados indican la reducción a cerio(III) con formación de un complejo soluble, estable en una amplia gama de pH, con la especie iónica BH_2^{2-} según la siguiente reacción



El potencial del sistema Ce(IV)/Ce(III) en medio ácido es muy elevado. La presencia del BDTA exalta el carácter oxidante del cerio(IV) por formación de un complejo estable de cerio(III), hecho que hace posible este comportamiento.

b) Comportamiento frente a hidróxido amónico

El aumento de pH hace que entren en juego especies menos protonadas como BH^{3-} , a pH comprendido entre 9 y 10, capaces de formar complejo soluble con Ce^{3+} según



c) Comportamiento con hidróxido sódico

La aparición de un precipitado blanco de hidróxido de cerio(III) prueba que el cerio(III) no forma -- complejos con la especie B^{4+} .

NIQUEL(II)

A) REACCION

El níquel(II) reacciona con BDTA en medio neutro ó poco ácido y a ebullición dando lugar a una disolución de color azul que se diferencia claramente del color verdoso del propio catión; este color es estable al tiempo.

En la disolución resultante se observa un notable aumento de la acidez.

Sensibilidad: $pD = 3,0$.

Otras observaciones

a) El hidróxido de níquel(II) es soluble en BDTA, dando coloración azul.

b) Alcalinizando una disolución que contiene níquel(II) en presencia de un exceso de BDTA no se observa cambio de color ni aparición de precipitado, incluso en -

medios muy alcalinos.

c) La coloración azul se debilita en medios - fuertemente ácidos.

d) Las disoluciones de complejo amoniacal de níquel(II) sufren una disminución de color al añadirle el - reactivo.

B) ENMASCARAMIENTO

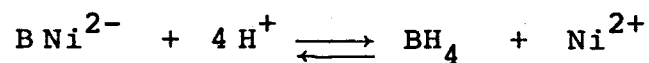
El BDTA es un enmascarante general de las reacciones del níquel frente a los reactivos generales hidróxidos sódico y amónico, carbonato sódico y sulfuro.

Solamente en medio muy ácido el ferrocianuro origina un precipitado verde gelatinoso de ferrocianuro de níquel.

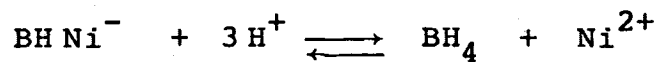
En cambio, si se añade cianuro potásico a la disolución de níquel(II) y BDTA lentamente aparece el color amarillo propio del complejo cianurado $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$.

C) INTERPRETACION

El níquel(II) forma con BDTA un complejo estable de color azul, que se destruye en medios muy ácidos por la formación de especies más protonadas del BDTA.



6



En medio básico, el complejo resulta ser perfectamente estable, evitando la proporción de hidróxido, incluso a pH fuertemente alcalino.

COBALTO(II)

A) REACCION

Calentando una solución que contiene cobalto(II) y BDTA, en medios poco ácidos, neutros ó alcalinos, se origina una coloración rosada más intensa que la propia del catión, estable al tiempo, y a la acción de los álcalis. En medios ácidos el color pierde intensidad. En la disolución resultante se aprecia un notable aumento de acidez.

Sensibilidad: $pD = 4,0$.

Otras observaciones

a) El hidróxido de cobalto(II) es soluble en BDTA.

b) La presencia de BDTA impide la precipitación del hidróxido al alcalinizar con hidróxido sódico 2 M una solución de cobalto(II).

c) En medios fuertemente ácidos no se aprecian - cambios en la coloración del ión cobalto(II).

d) El precipitado azul de sal básica obtenido al adicionar hidróxido amónico a una solución neutra de - ión cobalto(II) en ausencia de sales amónicas, es soluble en BDTA, dando una solución de color rosado.

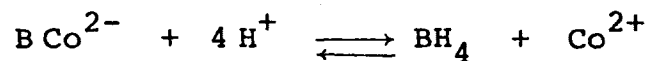
B) ENMASCARAMIENTO

El BDTA actúa como enmascarante efectivo de las reacciones de cobalto(II) con hidróxidos y carbonato sódico. Sin embargo no inhibe las reacciones con sulfuro en - medio alcalino y con ferrocianuro.

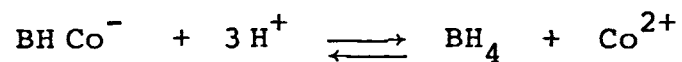
Lo mismo que en el caso del níquel, el cianuro potásico da lugar a la formación lenta de complejo cianurado, es este caso del estado de oxidación +3, cobalticianuro amarillo $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$.

C) INTERPRETACION

El cobalto(II), forma con BDTA un complejo de color rosado bastante estable, que se destruye o no se forma en medios fuertemente ácidos por la formación de especies poco disociadas del BDTA



o bien



En medio básico el complejo resulta ser perfectamente estable evitando la precipitación del hidróxido - incluso a pH fuertemente alcalino.

MANGANESO (II)

A) REACCION

El ión manganeso(II) no produce reacción aparente con el BDTA en medio neutro o ligeramente ácido.

Sin embargo, alcalinizando una disolución que contiene manganeso(II) en presencia de un exceso de BDTA no se aprecia precipitado de hidróxido hasta valores de pH superiores a 10.

Nota.- Al añadir un exceso de una disolución de BDTA sobre otra de manganeso(II), se aprecia un aumento de acidez.

B) ENMASCARAMIENTO

Los ensayos realizados acerca del poder enmascarante del BDTA sobre las reacciones generales del manganeo

so(II) muestran el escaso poder enmascarante del BDTA, -- que solamente inhibe las precipitaciones con carbonato y cianuro y retarda (pH \geq 10) la del hidróxido.

C) INTERPRETACION

Estos hechos permiten admitir la existencia de un complejo incoloro según

La precipitación a pH \geq 10 es debida sin duda a la transformación del BH_2^{2-} en especies menos protonadas BH_2^{3-} y B^{4-} con las cuales el manganeso(II) no forma -- complejos o son muy poco estables.

NOTA: FORMACION DE UN COMPLEJO

MANGANESO(III) -BDTA

En general las disoluciones de manganeso(II) en medio acético y en presencia de sustancias poliaminopolicarboxiladas se oxidan con bismutato, formando complejos de manganeso(III) (38) (39).

En presencia de BDTA conduce a un complejo de color rosado poco estable al tiempo (10-15 minutos) y nada estable a la acción del calor.

La reacción es poco sensible: $pD = 3,0$.

Observaciones

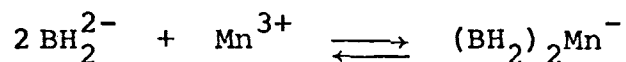
Alcalinizando estas disoluciones de color rosado, se obtiene un precipitado pardo-negrusco a $pH > 7$ y una solución incolora. En medios muy ácidos el color disminuye rápidamente quedando una disolución incolora. Espectrofotométricamente (véase más adelante) se encuentra que se desarrolló el máximo de color a $pH = 4$.

En presencia de cianuro, se aprecia una exaltación de la coloración rosada que apreciablemente se decolora con el tiempo, y más rápidamente por la acción del calor.

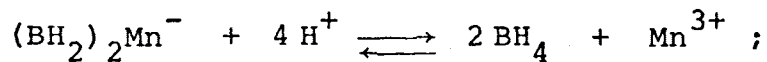
Nota.- El orden de adición de reactivos debe ser: manganeso(II), cianuro potásico, bismutato sódico (sólido), BDTA y tampón acético acetato (pH \simeq 4).

Interpretación

1^a) El manganeso(III) forma con BDTA en medio acético un complejo soluble poco estable de color rosado según



El complejo se destruye en medio fuertemente ácido por desplazamiento de los equilibrios de disociación.



el manganeso(III) liberado es reducido por el disolvente.

2ª) En medio alcalino se obtiene un precipitado parduzco, debido a la precipitación de óxidos superiores de manganeso.

3ª) La exaltación del color rosado en presencia de cianuro es debida a la formación de un complejo coloreado $\{Mn(III)-CN^- -BDTA\}$ de modo similar a como se forman otros con manganeso(III), cianuro y APDT (41) (ácido isopropilendiaminotetraacético), AEDT (40) (ácido etilendiaminotetraacético) y ACDT (24) (ácido ciclohexandiaminotetraacético), si bien sus estabilidades frente al -- tiempo son distintas.

CINC

A) REACCION

No se observa ninguna reacción entre el cinc y el BDTA.

B) ENMASCARAMIENTO

El BDTA enmascara la mayor parte de las reacciones de precipitación del cinc. Solamente precipitan en su presencia el sulfuro y el ferrocianuro.

El hidróxido de cinc es soluble en BDTA.

C) INTERPRETACION

El cinc(II) forma con BDTA un complejo incoloro bastante estable.

II. 3. 4. CATIONES DEL CUARTO GRUPO

Calcio, estroncio y bario.

A) REACCION

No se observan reacciones entre estos cationes y el BDTA.

B) ENMASCARAMIENTO

Se conoce la existencia de complejos de calcio con $pK = 5,02$ (31), (44), de estroncio (31) y de bario - (31).

A pesar de ello el BDTA ejerce un poder enmascarante muy limitado sobre las reacciones de estos cationes:

1^a) Son solubles en BDTA los precipitados de - calcio con sulfato, carbonato y cromato; pero es insoluble en oxalato.

2^a) Es soluble el cromato de estroncio, pero inu

solubles el sulfato, el carbonato y parcialmente el oxalato.

3ª) Son insolubles en BDTA los precipitados de bario con sulfato, carbonato, cromato y oxalato.

II. 3. 5. CATIONES DEL QUINTO GRUPO

Magnesio

No hay reacción aparente alguna entre el magnesio(II) y el BDTA en medios ácidos y poco alcalinos. Alcalinizando una disolución que contiene magnesio en exceso de BDTA se obtiene un precipitado de hidróxido a $\text{pH} \geq 10$.

Según la bibliografía, el magnesio(II) forma -- complejo con BDTA (31).

Al añadir hidróxido sódico 2 N en exceso a una disolución de magnesio en presencia de BDTA aparece un - precipitado de hidróxido; pero este precipitado es solu- ble en exceso de BDTA.

Cosa análoga sucede al fosfato amónico magnési- co.

III. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS COLOREADOS

En apartados anteriores se han descrito, desde un punto de vista cualitativo, las reacciones que tienen lugar entre los distintos cationes y el ácido 1,4, butilendiaminotetraacético. En esta parte de la Memoria nos vamos a ocupar del estudio de los complejos coloreados - en solución, por métodos espectrofotométricos. Dado que estas reacciones no son muy sensibles para fines determinativos, su estudio consistirá en la mayor aportación de datos, con respecto a su mecanismo de actuación, para un conocimiento más completo del reactivo, objetivo principal de nuestras investigaciones.

Para sistematizar la exposición vamos a agrupar, para su descripción, los complejos binarios, cuyos espectros de absorción presentan bandas que pueden ser achacadas a transiciones $\underline{d}-\underline{d}$, en primer lugar; después se describirán aquellos complejos con espectros, cuyas bandas, no sólo pueden ser achacadas a transiciones $\underline{d}-\underline{d}$, sino -- también a transferencia de carga desde el ligando al átomo central y, por fin, en último lugar, los complejos de ligando mixto que pueden dar lugar a espectros con nuevas bandas de absorción de transferencia de carga, y a despla

zamientos hacia el ultravioleta de las bandas de transición $d-d$, debido a un mayor campo y, por tanto, a un mayor desdoblamiento del campo de los ligandos.

III.1. REACTIVOS Y APARATOS EMPLEADOS

1. Reactivos empleados

Cationes.- Se ha partido de sales puras, Merck, p.a., para la preparación de las soluciones de cationes 10^{-1} M, por pesada del nitrato correspondiente (excepto en el caso del Co(III) y factoración de la solución por complexometría con AEDT, frente al indicador adecuado.

La solución de Cr(III) se ha preparado a partir del alumbre de cromo, sulfato crómico potásico, cristalizado con 24 moléculas de agua, BDH, clase Analar. La factoración de la solución se ha realizado por oxidación del Cr(III) a CrO_4^{2-} en medio alcalino con peróxido de hidró

geno. Después de eliminar el exceso de H_2O_2 se acidula la solución y se valora con sal de Mohr, utilizando como indicador p-difenilamino sulfonato bárico.

BDTA. - Se ha preparado pesando la cantidad adecuada del ácido, cristalizado con dos moléculas de agua, y disolviéndolo en solución de hidróxido sódico. A fin de disponer de él como BH_2^{2-} se ha ajustado la solución a pH 6.

2. Aparatos

- Todos los espectros han sido realizados en un espectrofotómetro BECKMAN DK 2A, de registro automático.

- Las medidas espectrofotométricas se han llevado a cabo en un espectrofotómetro BECKMAN D.U., provisto de fuente de alimentación.

- Las medidas del pH en un pHmetro METRON E516, provisto de electrodo compuesto vidrio-calomelanos EA 120.

- Las cubetas espectrofotométricas, de cuarzo fundido, THERMAL, SYNDICATE LTD., contrastadas de 10 mm de peso óptico.

III. 2. ESPECTROS DE ABSORCION

1.- Espectros de absorción con bandas debidas a transiciones $d-d$

Este tipo de espectro lo presentan los complejos de los iones Mn(III), Co(III), Cu(II), Cr(III), Co(II) y Ni(II) con orbitales d incompletos.

Las transiciones $d-d$ producen bandas en las zonas del espectro visible, ultravioleta cercano e infrarrojo próximo, con absorptividades molares del orden de 0,1 a 100, y son las responsables de los colores de la mayor parte de los iones complejos de los metales de transición (19). Tienen su origen en transiciones electrónicas en-

tre orbitales \underline{d} completos y vacíos o semivacíos, que difieren en su contenido energético, debido a la orientación de los ligandos alrededor del ión metálico central.

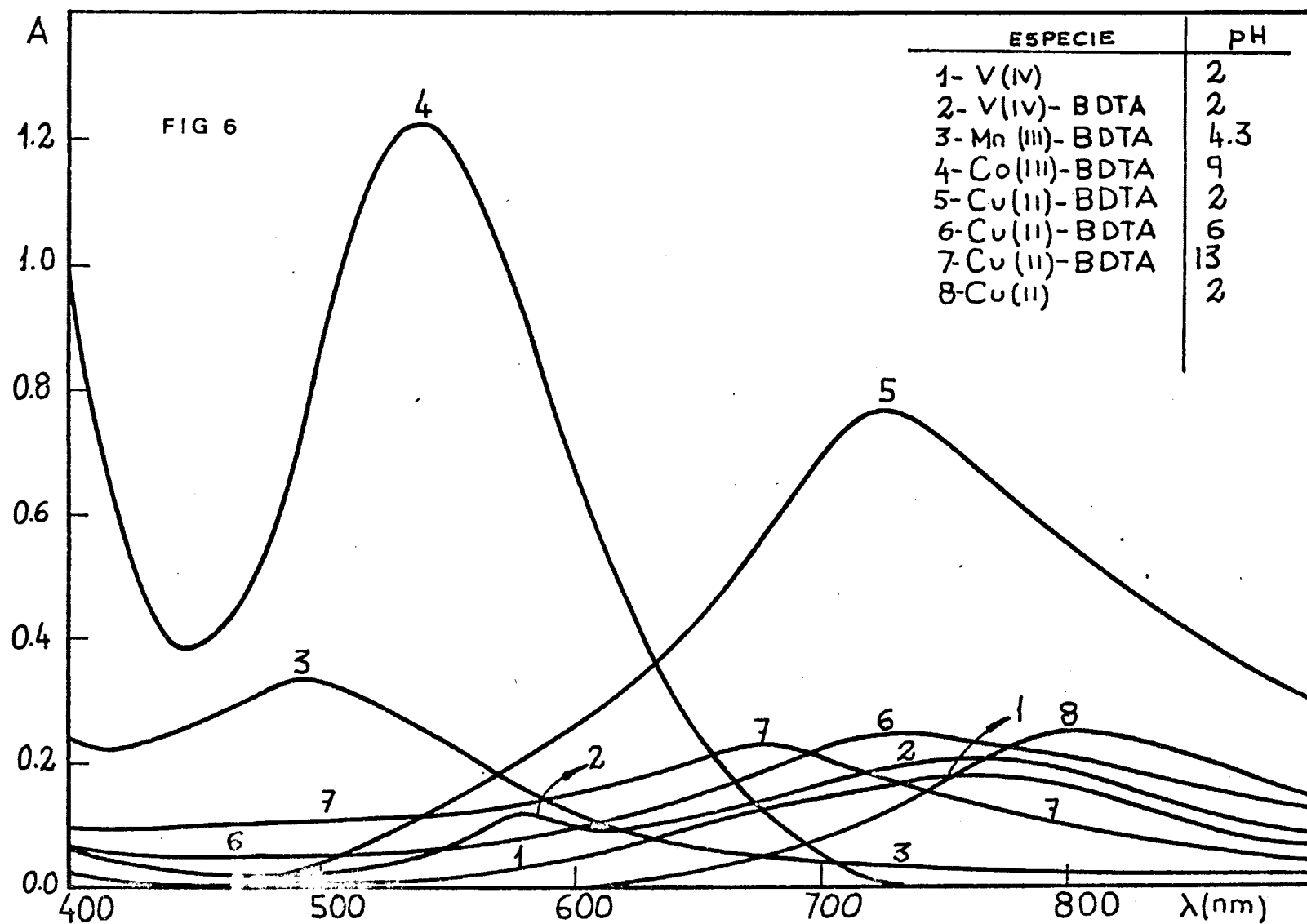
El nivel doblemente degenerado E_g corresponde a los orbitales $\underline{d_{x^2-y^2}}$ y $\underline{d_{z^2}}$ y el triplemente degenerado T_{2g} a $\underline{d_{xy}}$, $\underline{d_{y^2}}$ y $\underline{d_{zx}}$, así, el espectro $\underline{d-d}$ consiste en una sola banda, producida por la transición $T_{2g} \longrightarrow E_g$, correspondiente a los iones metálicos con orbitales $\underline{d^1}$. Un espectro similar puede esperarse de los iones con orbitales $\underline{d^9}$ (Cu(II)), $\underline{d^4}$ (Mn(III)) y $\underline{d^6}$ (Co(III)), con energías de separación entre E_g y T_{2g} lo suficientemente pequeñas como para mantener el estado de alto spin. Por estas causas, los iones antes mencionados presentan, en los espectros correspondientes a sus iones hidratados o complejos con BDTA, una sola banda, muy amplia, en la zona visible, como se expone a continuación en la Tabla III-1.

TABLA III-1

Características espectrales de los iones con configuración electrónica análoga a d^1 (Fig. 6)

Ión	Configuración	Ión hidratado		Complejo con BDTA	
		$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ
V(IV)	d^1	780	17	780	20
Mn(III)	d^4	476(16)	5(16)	490	32
Co(III)	d^6	-	-	540	125
Cu(II)	d^9	794	25	720	76

Los iones con configuración electrónica d^2 , 6 sus análogos en estructura (3) d^8 (Ni(II)), d^3 (Cr(III)) y d^7 (Co(II)), presentan, en los espectros de absorción de sus iones hidratados, dos bandas, muy amplias, en la zona visible y ultravioleta cercana, correspondientes a las transiciones $T_{2g} \rightarrow E_g$. Los resultados se exponen en la Tabla III-2.



ESPECTROS DE ABSORCION (I)

TABLA III-2

Características espectrales de los iones de configuración electrónica análoga a d^2 (Fig. 7)

Ión	Configuración	Ión hidratado				Complejo con BDTA			
		$\lambda_{1\text{max.}}$ (nm)	ϵ_1	$\lambda_{2\text{max.}}$ (nm)	ϵ_2	$\lambda_{1\text{max.}}$ (nm)	ϵ_1	$\lambda_{2\text{max.}}$ (nm)	ϵ_2
Cr(III)	d^3	575	36,5	425	33	560	49	410	43
Co(II)	d^7	510	8	<280	-	490	14	<280	-
Ni(II)	d^8	730	2,5	400	6	580	8	390	10

La sustitución de moléculas de agua en la esfera de coordinación de un ión, por moléculas de otro ligando, da lugar a desplazamientos hipsocrómicos o batocrómicos de las bandas de transición electrónica $d-d$, debido a alteraciones en la energía del campo de los ligandos. El tipo de desplazamientos depende de la energía de separación entre los niveles T_{2g} y E_g en el ión hidratado y el complejo. Si es mayor en el ión hidratado el desplazamiento será batocrómico y viceversa.

ESPECTROS DE ABSORCION (II)

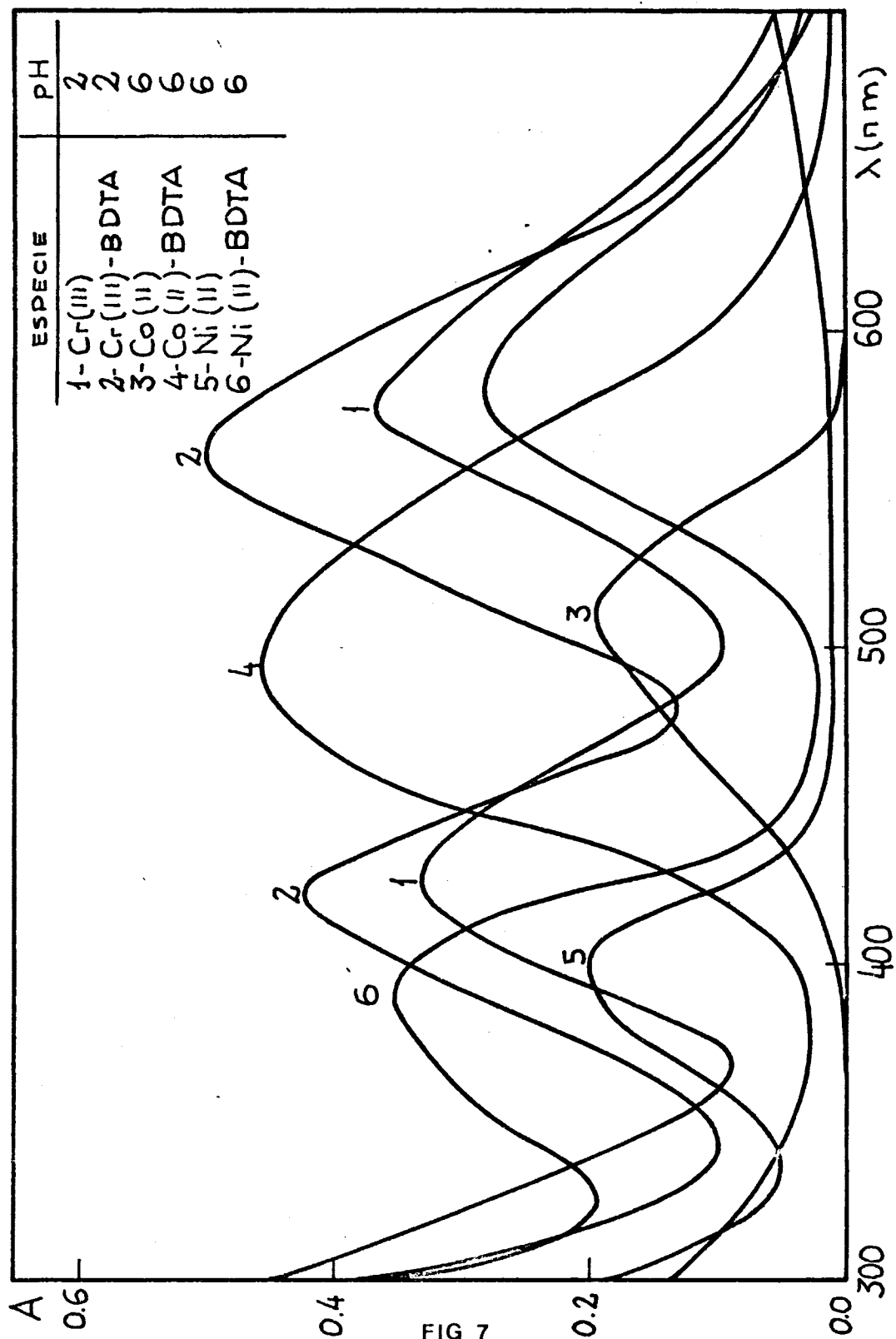


FIG 7

2.- Espectros de absorción con bandas debidas,
no sólo a transiciones electrónicas $d-d$, sino también a
transferencia de carga

Este tipo de espectro lo pueden presentar los complejos de Mn(III) y Co(III) con electrones en orbitales enlazantes σ que pueden ser excitados a orbitales vacíos T_{2g} ó a los antienlazantes E_g , mediante una transferencia neta de carga del ligando al ión metálico.

Para un mismo ligando, el desplazamiento de la banda de transferencia de carga hacia la zona visible del espectro será mayor, cuanto mayor sea el potencial redox del ión metálico, ya que el electrón necesitará mayor energía de excitación.

Los potenciales redox de los iones Mn(III) y Co(III), en medio ácido, son +1,54 y +1,84 voltios respectivamente (4). Es decir, son fuertemente oxidantes; por tanto, sus bandas de absorción de transferencia de carga aparecerán en la región del visible, y, debido a que la absortividad molar de este tipo de bandas suele ser unas cien veces superior a las de las transiciones $d-d$, pueden incluso solapar a éstas (1), (Fig. 7).

3.- Espectros de absorción de complejos de ligando mixto

Forman complejos de ligando mixto con EDTA, los iones $(\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6)^{3-}$ y $(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3)^{3-}$. En este tipo de compuestos el potencial del campo es mayor que en el complejo binario, por tanto, el desdoblamiento del campo de los ligandos también es mayor, por lo que las bandas de absorción d-d pueden ser desplazadas hacia el ultravioleta. Los cambios de simetría resultantes del complejamiento -- con un nuevo ligando dan lugar a cambios de intensidad en las bandas de absorción (absortividad). También se originan nuevas bandas de transferencia de carga de mayor intensidad, que suelen ser las utilizadas para medidas de la absorción de estos nuevos complejos.

La energía de los enlaces entre los distintos ligandos y el átomo central no es igual a la que existía en el complejo original binario. En los complejos de ligando mixto, la presencia de un nuevo quelatante se manifiesta en el aumento o disminución de la energía del enlace entre metal-ligando primario. Como consecuencia, las energías de los orbitales electrónicos sufren también alteraciones y, por tanto, aparecen desplazamientos de las

bandas de absorción debidos a transiciones electrónicas en la molécula de los ligandos.

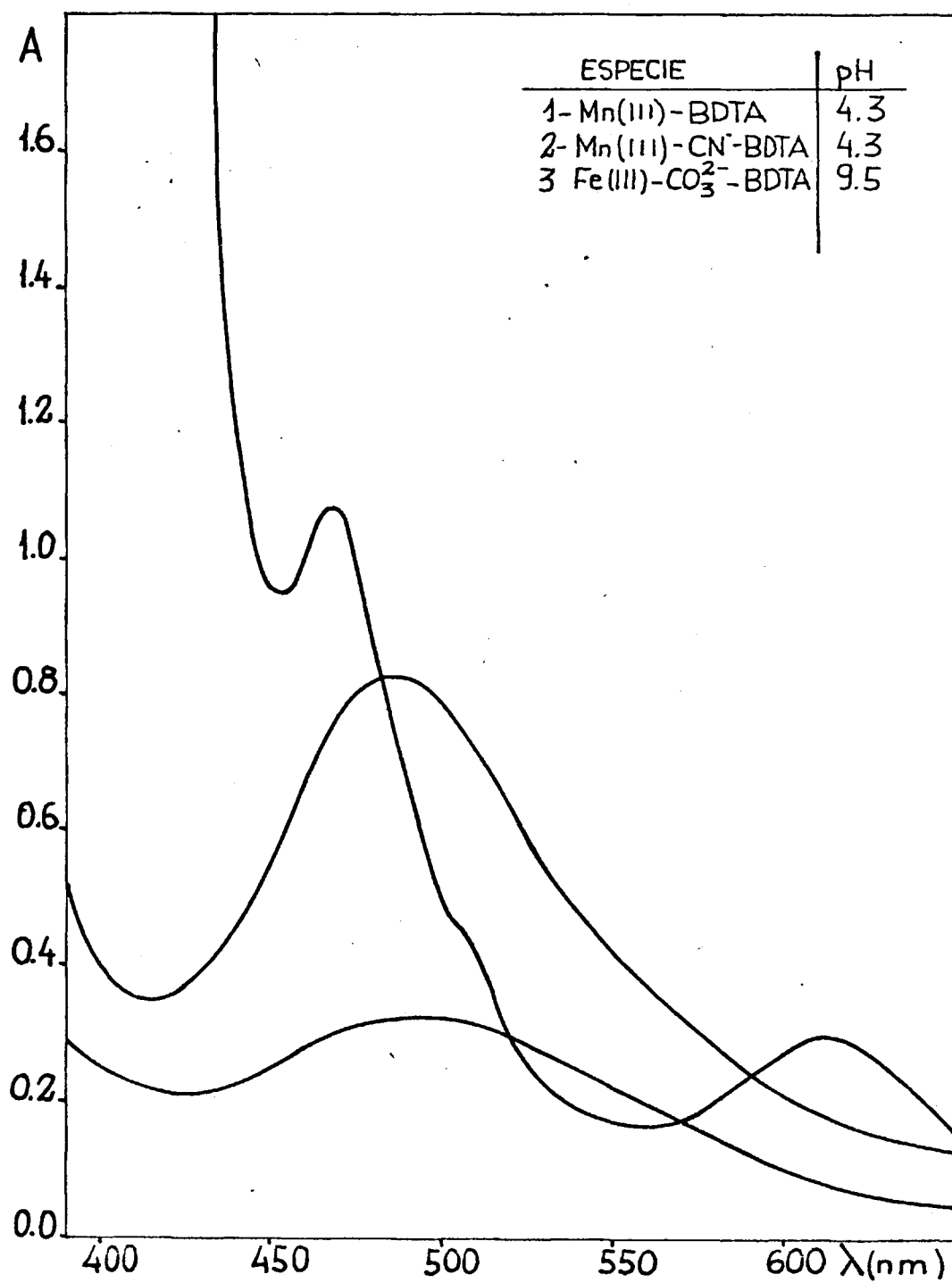
TABLA III-3

Diferencias espectrales entre los complejos binarios y de ligando mixto (Fig. 8)

Complejos binarios			Complejo ternario		
Ión	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ	Ión	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ
Mn ^{III} -BDTA	500	32	Mn ^{III} (BDTA)(CN ⁻)	490	83
Mn ^{III} -CN ⁻	470	7			
Fe ^{III} -BDTA *	-	-	Fe ^{III} -(BDTA)(CO ₃ ²⁻)	610 465	30 108
Fe ^{III} -CO ₃ ²⁻ **					

* El complejo Fe^{III}-BDTA no ha sido estudiado espectrofotométricamente porque su espectro de absorción es similar al obtenido con Fe^{III}-Cl⁻ (solución patrón de Fe(III)) no sólo en $\lambda_{\text{max.}}$ sino en intensidad de bandas.

** El complejo Fe^{III}-CO₃²⁻ no ha sido estudiado debido a la inestabilidad de sus soluciones acuosas.



ESPECTROS DE ABSORCION (III)

FIG 8

Discusión de los resultados.- Todos los iones metálicos estudiados presentan, en los espectros de sus complejos con BDTA, bandas de absorción de transiciones electrónicas $d-d$. Los iones $Mn(III)$, $Co(III)$ y los de ligando mixto ($Mn(III)-(CN^-)$) e ($Fe(III)-CO_3^{2-}$) presentan, además, bandas de transferencia de carga, más intensas que las $d-d$, que quedan solapadas por aquellas.

La substitución de moléculas de agua de la esfera de coordinación de ión metálico por moléculas de -- otro ligando, da lugar a desplazamientos bato ó hipsocrómicos si el desdoblamiento del campo de los ligandos, Δ , en el nuevo complejo es menor o mayor que el que existía en el ión hidratado, respectivamente. Esta predicción -- teórica, para las bandas $d-d$, se cumple rigurosamente. Al no disponer de valores de Δ en los complejos con BDTA, se han comparado los valores de Δ del ión hidratado con los Δ de los iones complejos aminados: NH_3 y etilendiamina, en, como se puede observar en la Tabla siguiente.

TABLA III-4

Valores de la energía de desdoblamiento del campo de los ligandos, Δ , en Kcal, de algunos iones hidratados y aminados y desplazamiento espectral de bandas observado en los complejos con BDTA

Ión	$\Delta_{H_2O} (16)$	$\Delta_{NH_3} (20)$	$\Delta_{en} (20)$	Desplazamiento
Cr(III)	49,5	61,5	62,3	Hipsocrómico
Mn(III)	59,8	-	-	Batocrómico*
Co(III)	52,6	65,4	66,0	Hipsocrómico**
Co(II)	26,5	-	-	Hipsocrómico***
Ni(II)	24,2	30,7	32,7	Hipsocrómico
Cu(II)	35,9	-	-	Hipsocrómico***

* Las bandas $d-d$, en este tipo de iones, se desplazan hacia el U.V. pero hay que tener en cuenta, en este caso, la fuerte influencia de la banda de transferencia de carga que suele aparecer en la zona visible. De todos modos no se dispone de datos de Δ en complejos aminados.

** No se dispone de datos referentes a λ_{max} . en el ión hidratado.

*** No se dispone de Δ de complejos aminados.

TABLA III-5

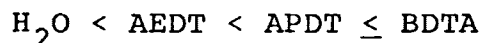
Efecto de la sustitución de moléculas de agua en un ión hidratado por moléculas complexónicas

Ión metálico	Agente complejante							
	H ₂ O		AEDT		APDT		BDTA	
	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ
V(IV)	780	17	-	-	780 ⁽³⁷⁾	23 ⁽³⁷⁾	780	20
*Cr(III)	425 ₁ -575 ₂	33 ₁ -37 ₂	390 ₁ -545 ₂ ⁽⁸⁾	203 ₂ ⁽⁸⁾	540 ⁽¹⁵⁾	-	410 ₁ -560 ₂	43 ₁ -49 ₂
Mn(III)	476	5	500 ⁽²⁶⁾	-	500 ⁽¹⁵⁾	-	500	32
Mn(III)-CN ⁻	470	7	490 ⁽³⁶⁾	450 ⁽³⁶⁾	490 ⁽³⁶⁾	340 ⁽³⁶⁾	590	82
Fe(III)	360 ⁽¹⁷⁾	3x10 ³ ⁽¹⁷⁾	260 ⁽²⁶⁾	-	-	-	-	-
*Fe(III)-CO ₃ ²⁻	-	-	-	-	-	-	465 ₁ -610 ₂	108 ₁ -30 ₂
Co(III)	-	-	540 ⁽²⁶⁾	-	540 ⁽¹⁵⁾	-	540	125
Co(II)	510	8	-	-	490 ⁽¹⁵⁾	-	490	14
*Ni(II)	730 ₁ -400 ₂	2,5 ₁ -6 ₂	650 ⁽¹⁷⁾	30 ⁽¹⁷⁾	594 ₁ -380 ₂ ⁽¹⁵⁾	-	580 ₁ -390 ₂	8 ₁ -10 ₂
Cu(II)	794	25	750 ⁽²⁶⁾	-	730 ⁽¹⁵⁾	-	720	76

* Cuando existen dos $\lambda_{\text{max.}}$ se expresa con el mismo subíndice el valor de ϵ correspondiente

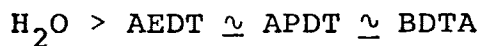
FAJANS(10) y TSUCHIDA(35) observaron que la - sustitución de un ligando por otro, en un complejo de un metal de transición, hace desplazar las bandas del espectro frecuentemente en una dirección constante, independientemente del ión metálico presente. Sobre estas bases, si consideramos los efectos producidos por la sustitución en la esfera de coordinación de un ión metálico de transición hidratado, de las moléculas de agua por moléculas de AEDT, APDT ó BDTA podremos definir una serie espectroquímica para ligandos de tipo complexónico.

Con los datos expuestos en la Tabla III-5 podemos construir esta serie espectroquímica aproximada:

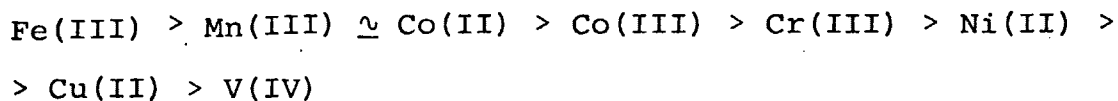


La sustitución de moléculas de agua de un ión - hidratado por moléculas de complexona con número de átomos de carbono creciente, da lugar a desplazamientos hipsocrómicos de las bandas de absorción.

La excepción la constituye el ión Mn(III) cuya secuencia es inversa (debido a estar en un estado de oxidación no usual)



Para un mismo ligando, de tipo complexónico, se cumple la secuencia:



CONCLUSIONES

1.- Todos los espectros de absorción de los -- complejos coloreados presentan bandas de transición electrónica d-d.

2.- La banda de transferencia de carga en el -- ión complejo Co(III)-BDTA aparece a λ mayores que la correspondiente a Mn(III)-BDTA ($\lambda_{\text{Co(III)}} = 540 \text{ nm} > \lambda_{\text{Mn(III)}} = 500 \text{ nm}$), como corresponde a su mayor potencial normal redox ($E^\circ_{\text{Co(III)}} = 1,84 \text{ v.} > E^\circ_{\text{Mn(III)}} = 1,54 \text{ v.}$)

3.- La absorptividad molar de los complejos ternarios es mayor que en los correspondientes binarios, como consecuencia de la aparición de nuevas bandas de transferencia de carga.

4.- Las λ_{max} . que presentan los espectros de los complejos, en los que las bandas de absorción sólo pueden achacarse a transferencias electrónicas de tipo d-d son inferiores a las λ_{max} . en los espectros correspondientes a los iones hidratados.

5.- La serie espectroquímica enunciada para los iones metálicos se corresponde con la aparecida en la Bibliografía para glicocola (22).

III. 3. ESTRUCTURA Y COMPOSICION DE LOS COMPLEJOS FORMADOS

Para conocer la estructura de los complejos es necesario estudiar, en primer lugar, el pH de formación - de dichos complejos, el cual pone de manifiesto qué especies iónicas existen en equilibrio y, por tanto, las que pueden reaccionar en esas condiciones. Después se procede al estudio de las estequiometrías de los compuestos formados, por medio de los métodos clásicos de la fracción molar o de YOE y colaboradores(45) y (46) y de las variaciones continuas o de JOB(18) reformado por VOSBURGH y COOPER(43).

Con los datos recogidos a través de las experiencias realizadas, se esbozará un posible mecanismo de reacción seguido y se les asignará una estructura probable a cada uno de los complejos.

Se completará este estudio con el cálculo de -- las constantes aparentes de inestabilidad y se compararán con los valores obtenidos para los complejos formados con los otros dos términos de la serie homóloga, AEDT y APDT.

Se presentará esta parte haciendo uso del mismo criterio que se siguió en el estudio cualitativo, es decir, describiendo las reacciones de los cationes en el mismo -

orden en que se identifican en la marcha clásica de análisis cualitativo, con precipitación de sulfuros. Así, se estudia en primer lugar:

III. 3. 1. COBRE(II)

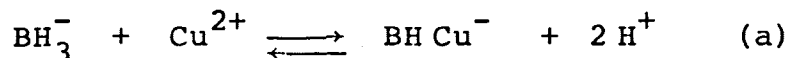
La clave de la estereoquímica de los complejos de Cu(II) la da la configuración d^9 del ión metálico. La mayoría de sus complejos son octaedros distorsionados, en los que cuatro posiciones de la esfera de coordinación (en el plano X-Y) se ocupan con ligandos próximos al ión metálico y las otras dos, sobre el eje Z, son ocupadas por otros ligandos, arriba y abajo del metal, a mayor distancia. Esta estructura alterada, es debida, probablemente, al efecto JAHN-TELLER, que aparece cuando un complejo tiene dos o más niveles de energía que son equivalentes en el estado fundamental, dando lugar a una distorsión del sistema para llegar a tener un único nivel de menor contenido energético y, por tanto, de mayor estabilidad.

A) INFLUENCIA DEL pH

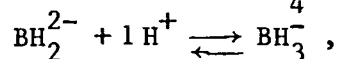
Se ha estudiado la influencia que ejerce la variación de pH sobre el complejo Cu(II)-BDTA a $\lambda = 720 \text{ nm}$ (Fig. 9), observándose que los máximos valores de la absorbancia se obtiene a pH comprendidos entre 1,5 y 2,5. A valores superiores de pH la absorbancia decrece rápidamente, estabilizándose entre pH 7 y 10 para disminuir su absorbancia ligeramente a pH superiores a 10. A pH mayor de 14 comienza la precipitación del Cu(II) como Cu(OH)_2 primeramente, para transformarse después en CuO .

Interpretación de los resultados

A la vista del diagrama logarítmico (Fig. 1) del BDTA se puede interpretar que la especie iónica del ligando que reacciona dando el complejo más coloreado debe ser la BH_3^- , cuya existencia es preponderante sobre las otras dos, a pH comprendidos entre los dos primeros K_a , es decir, 1,92 y 2,66. Como en ese intervalo de pH, el ión Cu(II) existe en solución como Cu^{2+} , el posible mecanismo de la reacción debe ser

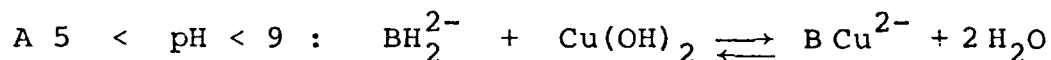
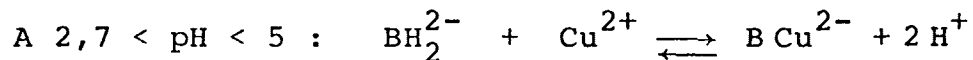


Se ha observado experimentalmente que cuando se añade ión cúprico a una solución de BDTA y ésta se acidula a $\text{pH} \approx 6$, la especie existente es BH_2^{2-} . Al añadirse esta solución sobre la de SO_4Cu a $\text{pH} = 2$:



y el pH tendería a aumentar, luego el incremento de la acidez sólo puede interpretarse por medio de la reacción (a).

A pH comprendidos entre 2,66 y 9,07, la especie que predomina en el ácido butilen-1,4-diamino,N,N,N',N'-tetraacético es la BH_2^{2-} . El ión Cu(II) existe como Cu^{2+} hasta pH 5, aproximadamente, a partir de éste como Cu(OH)_2 , precipitado (Fig. 10). La absorbancia del ión Cu^{2+} , sin acomplejar, es del orden de 0,6-0,7, luego el palier de la Fig. 9 ($A = 0,85-0,90$), sólo puede asignarse a la formación de otro complejo, menos coloreado que el anterior, según la reacción:



A pH superiores a 10 se obtiene una coloración azul, de tonalidad distinta a las obtenidas anteriormente,

INFLUENCIA DEL pH

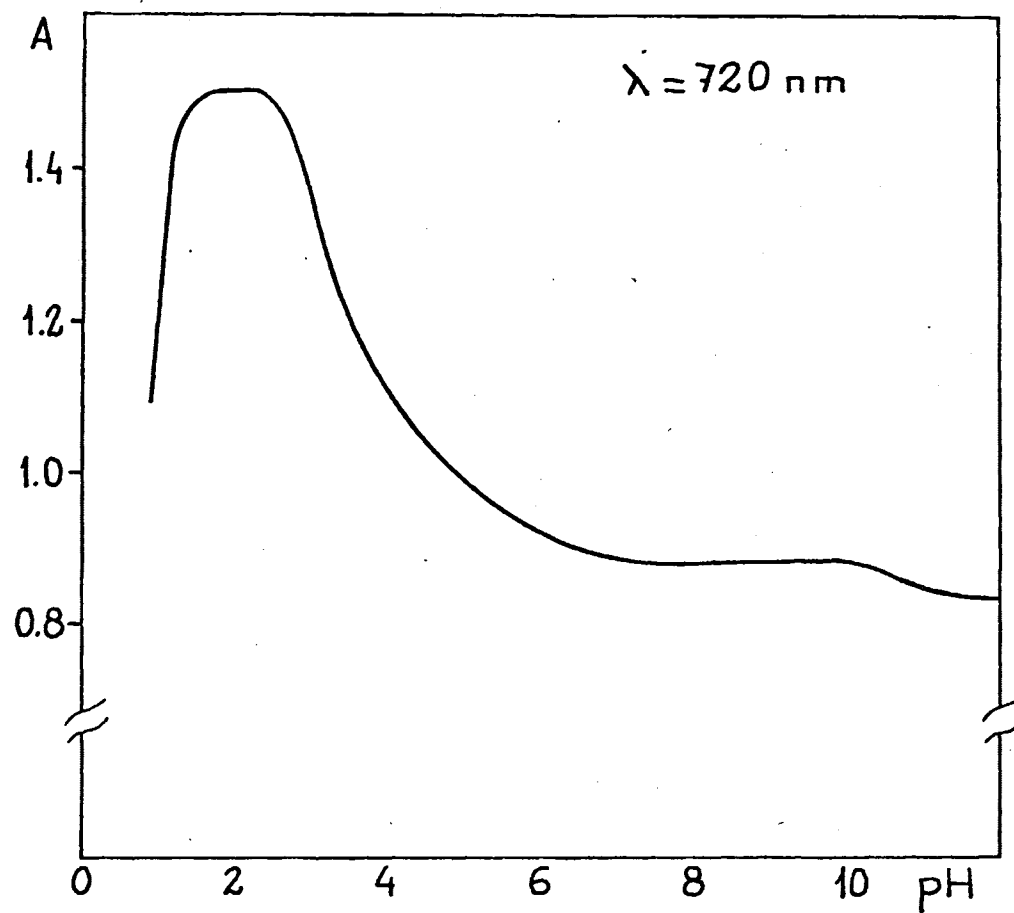


FIG 9

FIG 10

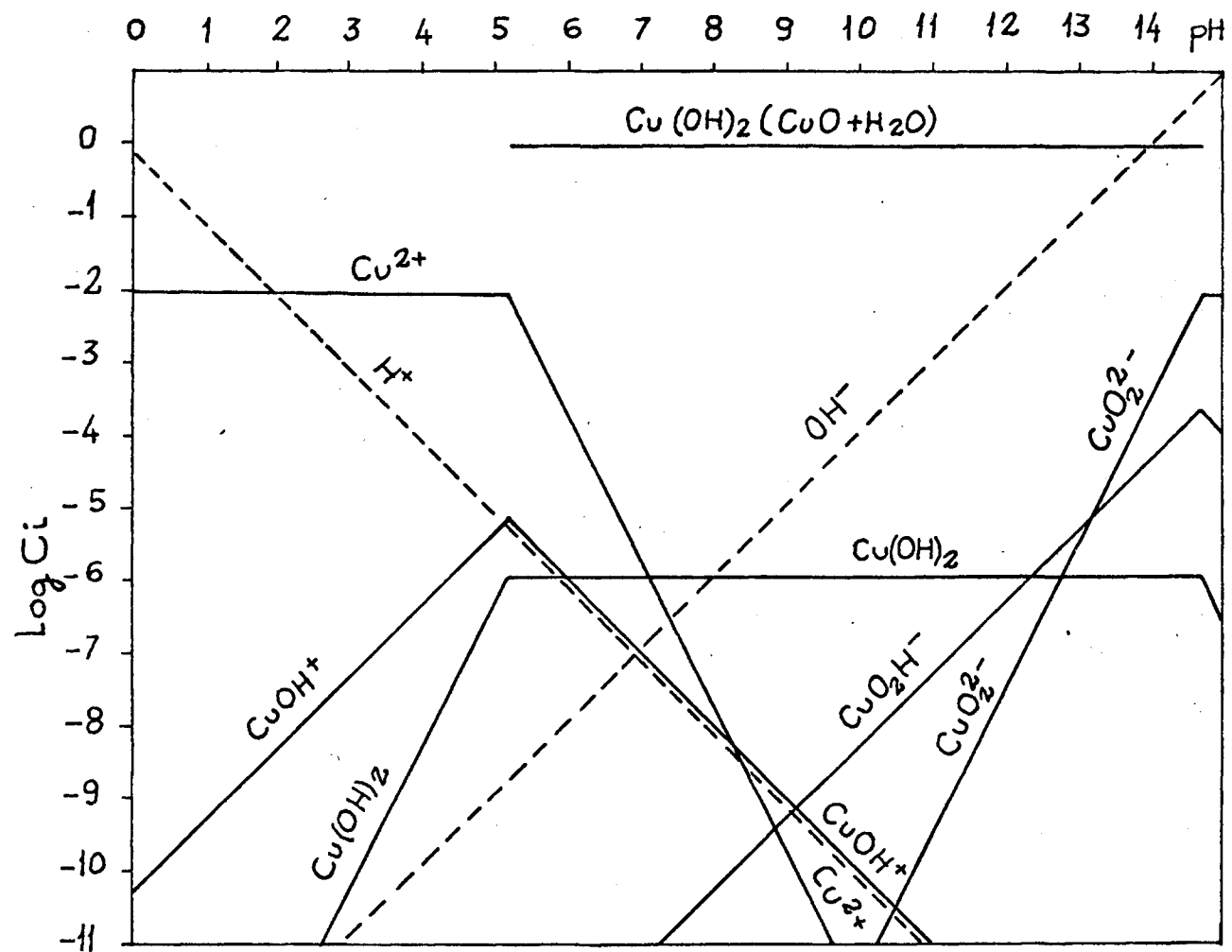
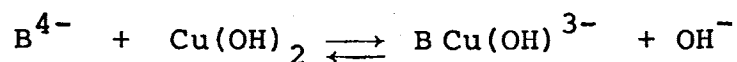


DIAGRAMA $\text{Log } C_i = f(\text{pH})$ para COBRE(II)

cuyo espectro de absorción presenta la λ_{max} . a longitudes de onda inferiores (véase la Fig. 6). Suponemos se trata del complejo iónico:



Este complejo tiene estructura análoga al descrito por R. PRIBIL(27) para complejos de Cu(II) complexónicos imino diacéticos con moléculas poliaminadas.

Conclusiones

A través de todo lo expuesto anteriormente se puede llegar a la conclusión de la formación de tres complejos, cuya composición dependerá del pH.

- A pH comprendidos entre 1,5 y 2,5 : B H Cu^-
- A pH comprendidos entre 2,5 y 9 : B Cu^{2-}
- A pH superiores a 9 : $\text{B Cu}(\text{OH})^{3-}$

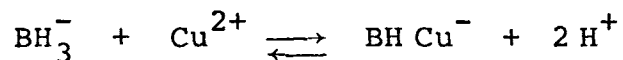
Estas composiciones se confirmarán en el apartado siguiente.

B) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS

Se han realizado las medidas a pH 2; pH 6 y pH 11 para estudiar los complejos formados a 720 nm; 710 nm y 670 nm respectivamente. Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante, en primer lugar, la concentración del ligando ($2,5 \times 10^{-1}$ M en 25 ml) y variando la concentración de Cu(II): método de la fracción molar. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 11 a, b y c. Se observa en las gráficas dos tramos de distinta pendiente que se cortan en la relación $M/L = 1/1$ en los tres casos.

Interpretación de los resultados

Los resultados obtenidos en la Fig. 11a dan prueba inequívoca de la formación de un único complejo a pH 2, de estequiometría 1:1, como se preconizaba en el apartado anterior:



La pendiente del primer tramo recto, se corres-

METODO DE LA FRACCION MOLAR

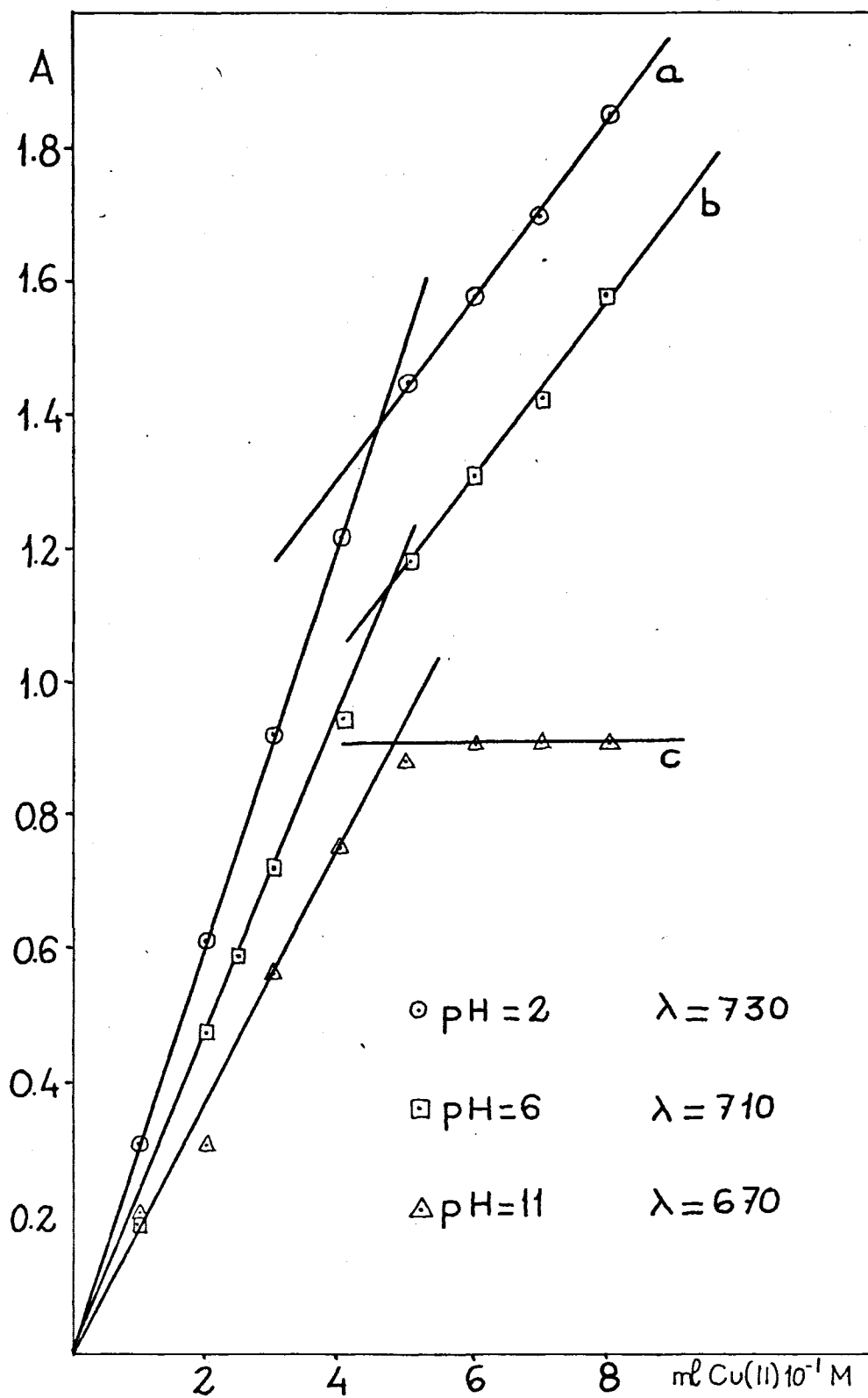


FIG 11

ponde con la formación de BHCu^- , de absortividad molar $\epsilon = 76$ (valor que está de acuerdo con el obtenido mediante su espectro de absorción). El segundo tramo, de pendiente cuya $\epsilon = 25$ se corresponde con el exceso de Cu(II) añadido (ver Tabla III-5). El punto de corte, 4,7 ml de $\text{Cu(II)} 10^{-1} \text{ M}$, nos indica la pureza del reactivo empleado. Si la estequiometría es 1:1, 4,7 ml de $\text{Cu(II)} 10^{-1} \text{ M}$, de den reaccionar con 4,7 ml de $\text{BDTA} 10^{-1} \text{ M}$ puro. Como reacciona con 5 ml, significa que la diferencia $5 - 4,7 = 0,3$ ml son impurezas que no reaccionan en el BDTA . Luego:

$$\frac{5}{100} = \frac{4,7}{x} \quad x = 94\% : \text{pureza del reactivo empleado.}$$

A pH 6 se obtiene también un sólo complejo de \sim estequiometría 1:1, M/L. La absortividad molar del complejo BCu^{2-} tiene el valor $\epsilon_2 = 59 \text{ l x mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$.

A pH 11 se forma un complejo de color menos intenso que el anterior, de estequiometría $\text{M/L} = 1/1$, menos ionizado, cuya curva corregida (se ha obtenido por filtrado del precipitado de Cu(OH)_2 obtenido en exceso de Cu(II)) tiene menor pendiente. La absortividad ϵ_3 tiene el valor: $47,5 \text{ l x mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$.

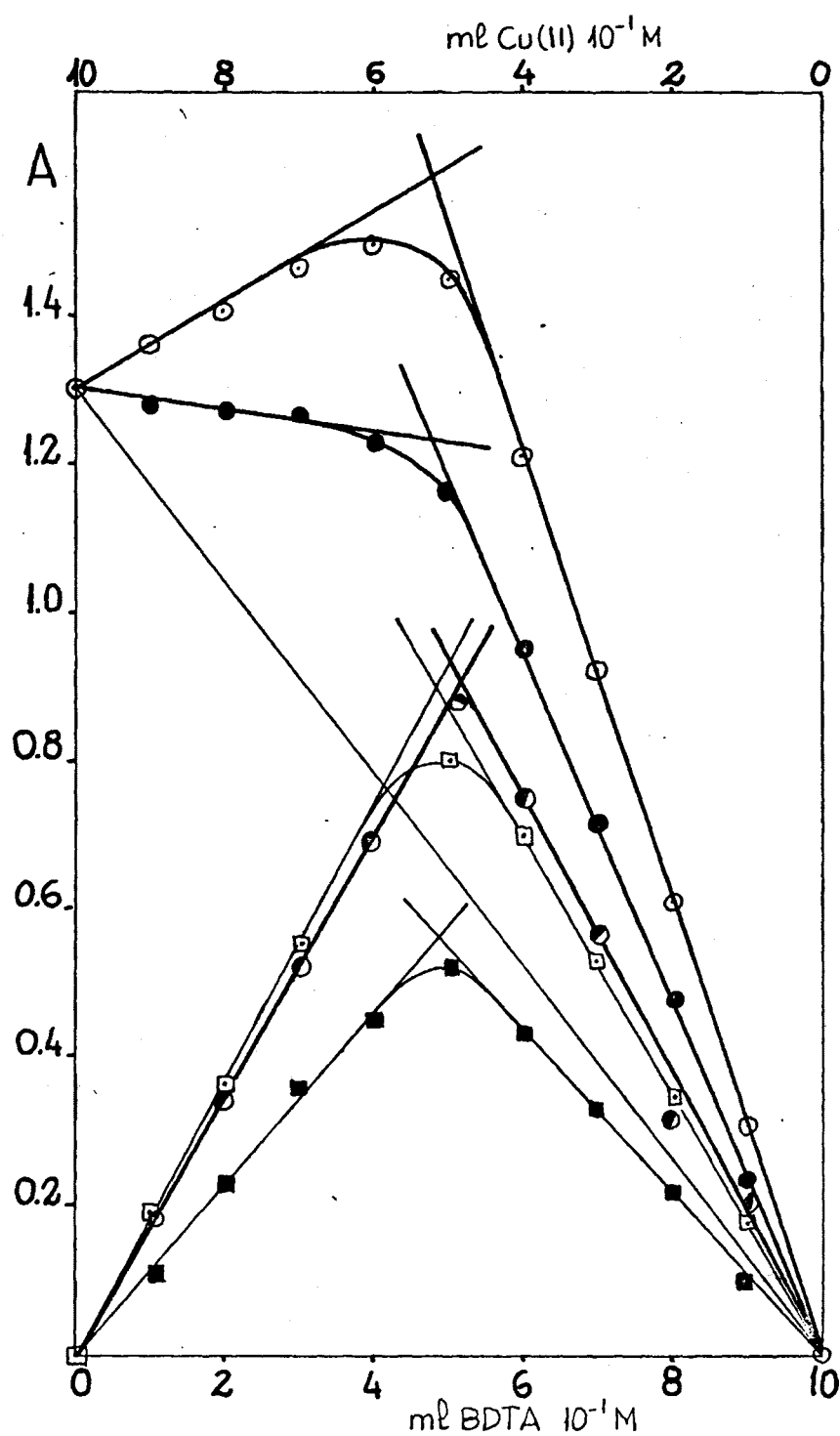
Método de las variaciones continuas

Se han realizado las experiencias, manteniendo constantes la suma total de moles de Cu(II) y BDTA (1 M) a pH 2 a 720 nm; pH 6 a 710 nm y pH 11 a 670 nm. Los resultados obtenidos (Fig. 12) dan evidencia de la formación de complejos de estequiometría 1:1; M/L a pH = 2, pH = 6 y a pH = 11.

Interpretación de los resultados

En la Fig. 12 (pH 2) se observa la formación de un único complejo de estequiometría 1:1 (4,2/5,2, es decir, 1:1, supuesta la pureza del reactivo del 96%.

Consta de dos curvas, una superior o curva real y otra inferior, o curva corregida. Esta última se ha obtenido restando a la absorbancia real de la mezcla isomolar, la concentración del ión cúprico que no ha reaccionado. Esta curva se utiliza para el cálculo de la constante de disociación aparente del complejo formado, según el método del grado de disociación.



METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

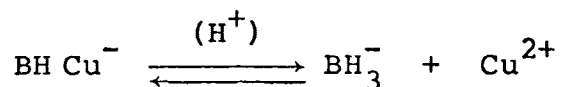
- (○) - CURVA REAL
 - (□) - CURVA CORREGIDA
 - (●) - CURVA REAL
 - (■) - CURVA CORREGIDA
 - (○) - CURVA REAL A $\text{pH}=11$
- $\left. \begin{array}{l} \text{A } \text{pH}=2 \\ \text{A } \text{pH}=6 \end{array} \right\}$

FIG 12

El punto de corte de las dos rectas extrapoladas tiene una absorbancia, $A_1 = 0,9$, que sería la que correspondería al complejo, si éste no se hubiera disociado. Al estar disociado su absorbancia es menor : $A_2 = 0,8$; luego la diferencia entre A_1 y A_2 corresponde a la fracción - disociada ó grado de disociación.

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,1}{0,9} \times 100 = 11\%$$

La reacción de equilibrio del complejo en solución, de estequiometría 1:1, M/L (a pH 2), será:



Si se disocia $\alpha\%$, como la solución de la que hemos partido para su formación tiene una concentración $C_0 = 5 \times 10^{-1} \times \frac{1}{25}$ M, las concentraciones en equilibrio de BH_3^- y Cu^{2+} serán iguales entre sí, con valor $C_0 \alpha$. La concentración, en equilibrio, del complejo sin disociar, será: $C_0 - C_0 \alpha = C_0 (1 - \alpha)$. Luego la constante aparente de disociación tendrá un valor dado por:

$$K = \frac{C_0 \alpha \cdot C_0 \alpha}{C_0 (1 - \alpha)} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

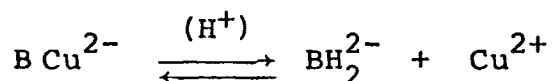
$$K = \frac{5 \times 10^{-1} \times 1/25 \times 0,11^2}{1-0,11} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$$

$$pK = 3,6$$

A pH 6 se obtiene una gráfica similar (Fig. 12) e estequiometría 1:1, M/L, que debe corresponder a la formación del complejo BCu^{2-} . Se observa que el complejo de menor absorbancia ($A'_1 = 0,56$ y $A'_2 = 0,52$) está menos disociado:

$$\alpha = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{0,04}{0,56} \times 100 = 7\%$$

Por tanto su constante aparente de disociación también será menor



$$K = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{5 \times 10^{-1} \times 1/25 \times 0,07^2}{1-0,07} = 10^{-4} \text{ moles/l}$$

$$pK = 4$$

A pH 11 se obtiene, después de filtrar el exceso de $Cu(OH)_2$ precipitado una gráfica (Fig. 12) similar a la obtenida a pH 2, corregida. El complejo formado $BCu(OH)^{3-}$, está menos disociado que los anteriores

$$\alpha = \frac{A_1'' - A_2''}{A_1''} \times 100 = \frac{0,91 - 0,89}{0,91} \times 10^2 = \frac{0,02}{0,91} \times 10^2 = \frac{2}{0,91} = 2,2\%$$

y su constante aparente:

$$K = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{5 \times 10^{-1} \times 1/25 \times 0,022^2}{1 - 0,022} = 10^{-5} \text{ moles/l}$$

$$pK = 5$$

C) CONCLUSIONES

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH 2 se forma un único complejo de estequiometría 1:1, M/L, $BH Cu^-$, cuya absortividad molar tiene un valor $\epsilon = 76 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

- Este complejo se disocia, a pH 2 y temperatura ambiente del orden de los 20° C, un 11%. Por tanto su constante aparente de disociación tiene un valor. en esas condiciones, $pK = 3,6$.

- A pH 6 se forma un sólo complejo, también de estequiometría $M/L = 1/1$, BCu^{2-} , cuya absortividad molar tiene un valor $\epsilon' = 59 \text{ l x mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$.

- Este complejo se disocia, a pH 6 y temperatura ambiente del orden de 20°C , el 7%. Su constante aparente de disociación tiene un valor: $pK = 4$.

- A pH 11 se forma un sólo complejo, de estequiometría $M/L = 1/1$, $BCu(OH)^{3-}$ cuya absortividad molar tiene un valor: $\epsilon'' = 47,5 \text{ l x mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$.

- Este complejo se disocia, al pH dado y $t \approx 20^\circ \text{C}$, un 2,2%; tiene un valor de $pK = 5$.

- La pureza calculada para el BDTA empleado es del orden del $95 \pm 1\%$.

D) POSIBLE ESTRUCTURA DEL COMPLEJO FORMADO

Es de esperar que el ácido butilen-1,4-diamino N,N,N',N' tetraacético dé lugar a la formación de quelatos con constantes de estabilidad inferiores a las que se obtienen con los otros dos términos de la serie homóloga, AEDT y APDT, debido a la mayor distancia existente entre los grupos dicarboximetilamino y a la formación de un anillo central con siete eslabones, a través de un puente diamínico. También es previsible una reactividad menor.

En efecto, se ha comprobado que, debido a la --flexibilidad de la cadena butilénica, que permite lograr posiciones más favorables de los grupos carboxilos a los lugares de coordinación del ión metálico, ciertos cationes, con tendencia a la tetracoordinación o hexacoordinación, son capaces de formar complejos con BDTA.

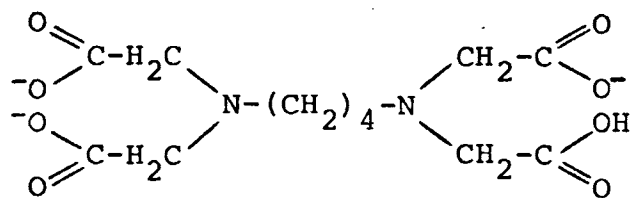
El ión Cu(II), debido al efecto JAHN-TELLER, suele presentar una estereoquímica de octaedros distorsionados, con cuatro posiciones de coordinación equivalentes, sobre el plano X-Y, y dos sobre el eje Z.

Si se supone que el orbital $3d$ que contiene un

solo electrón es el $3d_{x^2-y^2}$, y se distorsiona la estructura de tal forma que los ligandos situados en el plano X-Y se aproximen al átomo central, mientras que los situados sobre el eje Z se alejan, los dos electrones del orbital $3d_{z^2}$ estarán en una situación tanto más estable - cuanto menor sea la del electrón situado en $3d_{x^2-y^2}$, y la estructura global aumenta su estabilidad.

Una posible estructura estereoquímica se presenta en la Fig. 13 teniendo en cuenta las suposiciones antes enunciadas y formación de complejo $B Cu^{2-}$.

A $pH < 2,5$, en que la especie formada se supone que es $BH Cu^-$, la estructura del complejo formado puede ser en forma de pirámide cuadrangular, distorsionada por el efecto JAHN-TELLER, ya que el BDTA parece presentar - una especie pentadentada:



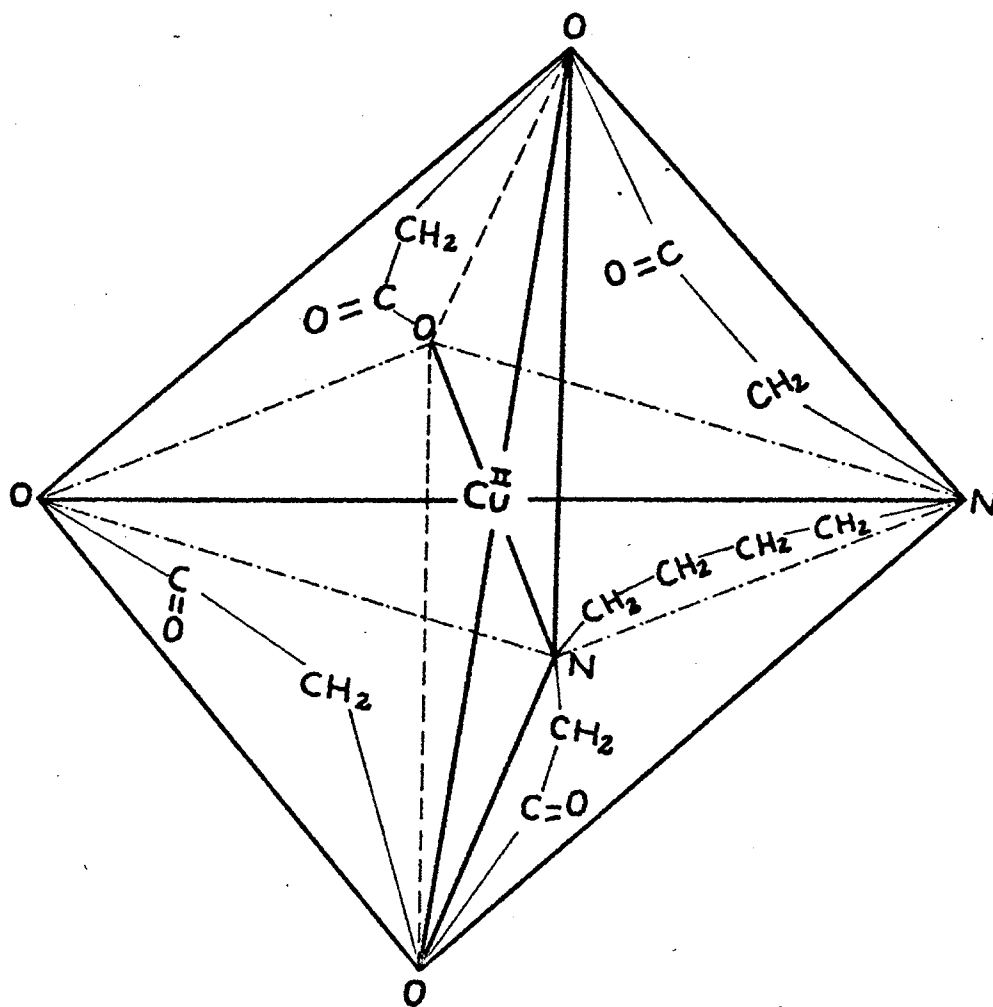


FIG 13

y en este caso el Cu(II) como pentacoordinado.

A pH > 9, la especie formada parece ser (B Cu(OH))³⁻. El BDTA actúa como hexadentado (especie iónica B⁴⁻). Al ión Cu(II) no se le conoce índice de coordinación superior a 6, pero su comportamiento electrónico, semejante al de los iones Mn(III) (d⁴) y Co(III), (ver pág.129) da lugar a pensar si realmente pudiera formar un complejo heptacoordinado, polihidroxilado, a altos pH. La estructura de este compuesto será objeto de un estudio posterior.

III. 3. 2. CROMO(III)

El Cr(III) tiene una configuración d^3 , con -- tres electrones desapareados, independientes del potencial del campo de los ligandos. Están situados en orbitales t_{2g} , uno en cada orbital, presentando una estructura de -- gran estabilidad, debido a la configuración electrónica -- semillena.

La casi totalidad de sus complejos presentan -- configuración octaédrica (octaedros regulares con alto momento de spin) como corresponde a su estereoquímica de hexacoordinación.

La principal característica de estos complejos es el presentar una cinética casi inerte en soluciones -- acuosas, lo que ha permitido el poder aislar muchas especies complejas en forma sólida.

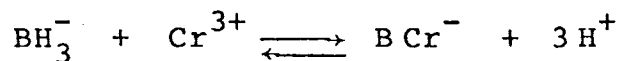
Forma complejos muy estables con moléculas aminadas, dando lugar a compuestos de todo tipo de isomerismo posible en complejos octaédricos.

A) INFLUENCIA DEL pH

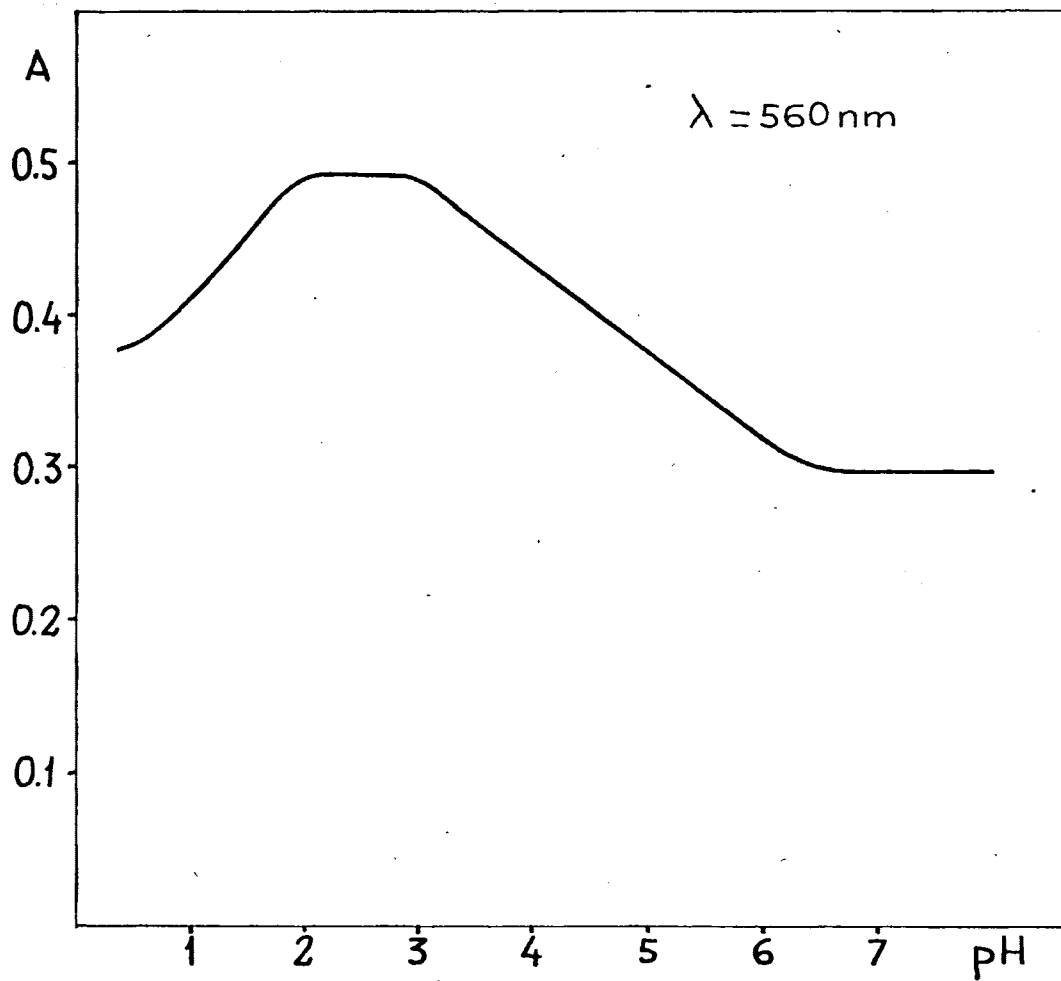
Se ha estudiado la influencia que ejerce la variación del pH sobre el complejo Cr(III)-BDTA a $\lambda = 560 \text{ nm}$ (Fig. 14), observándose que los valores máximos de la absorbancia se obtienen en la zona de pH comprendidos entre 2,0-3,0. A valores de pH mayores, la absorbancia decrece hasta pH 6,5 en que se mantiene constante ($A = 0,3$).

Interpretación de los resultados

A la vista del diagrama logarítmico del BDTA (Fig. 1) puede interpretarse que la especie iónica que reacciona con el ión Cr(III) a pH 2-3 es BH_3^- . En esa zona de pH el Cr(III) existe como Cr^{3+} (Fig. 15) luego la reacción que tiene lugar podría ser:



Se ha observado que cuando se añade solución de Cr^{3+} (pH 2) sobre una de BDTA (de pH ≈ 6) la solución final se acidifica. Si la concentración de ambos es $2,5 \times 10^{-1} \text{ M}$, en 25 ml de dilución final, el pH alcanzado es 1,3 aproximadamente.



INFLUENCIA DEL pH

FIG 14

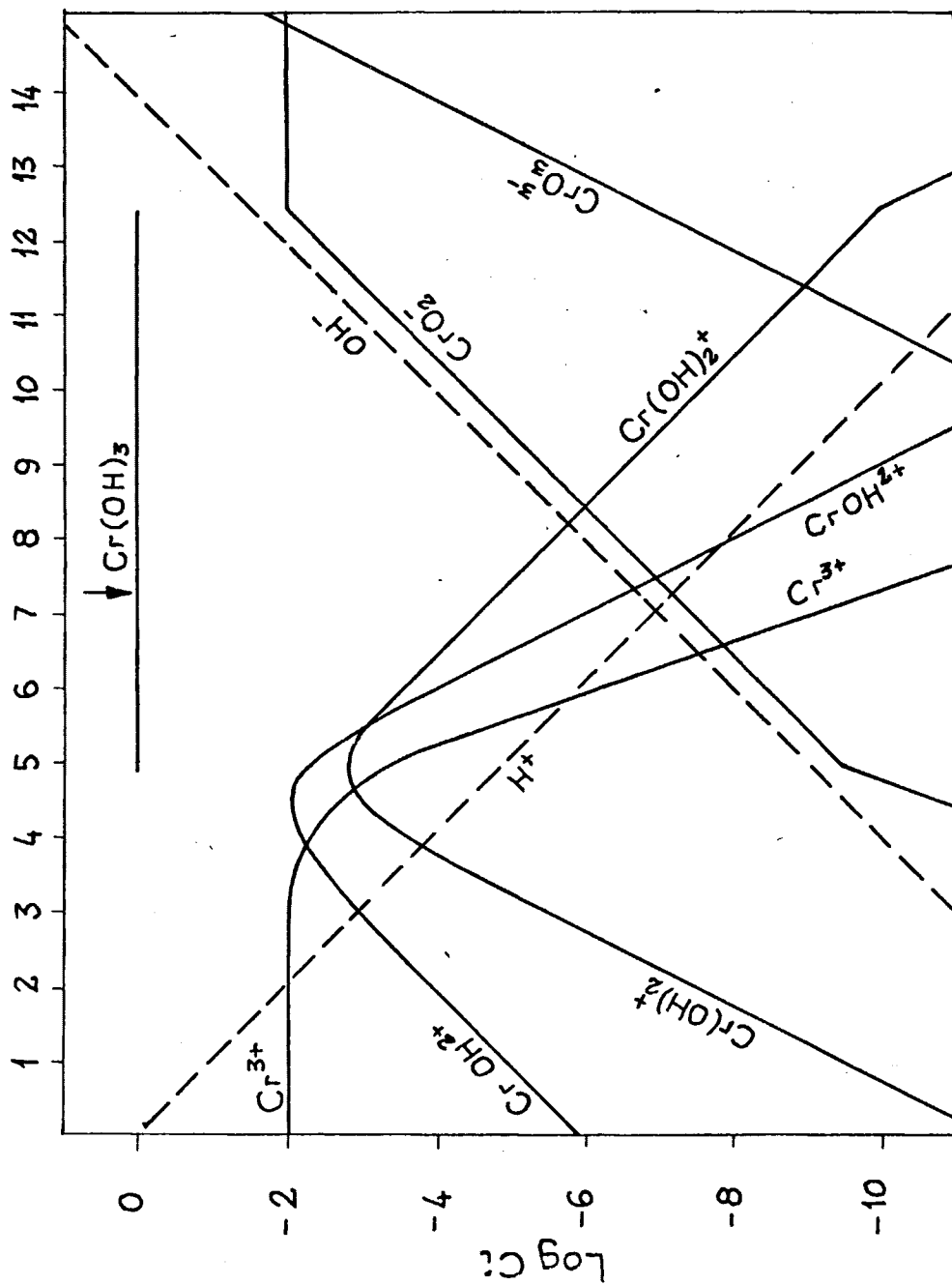
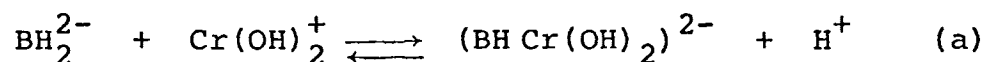


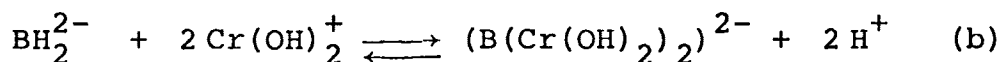
DIAGRAMA $\text{Log Ci} = f(\text{pH})$ para $\text{CrO}(\text{III})$

A pH mayor que 6 se obtiene una zona de absorbancia constante y menor que la obtenida anteriormente ($A_1 = 0,5$ y $A_2 = 0,3$), que se podría achacar a la formación de otro complejo. SCHWARZENBACH y FLASCHKA(23) afirman que a pH 6-7 se forman hidroxidos complejos con EDTA más azulados que a pH inferiores.

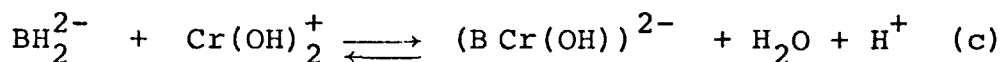
A pH 6-9, el ácido butilen-1,4-diamino, N,N,N',N', tetraacético existe como BH_2^{2-} (Fig. 1) y el Cr(III) (ver Fig.15) como $Cr(OH)_3$ precipitado, en equilibrio con $Cr(OH)_2^+$ soluble, luego la reacción podría seguir uno de los caminos siguientes:



ó bien:



ó alguna especie menos hidroxilada como:



De los tres mecanismos nos inclinamos más por el (c), dado que es una especie más simple (de estequiometría 1:1, común a la mayoría de los complejos complexónicos), sin protones en su molécula a pH netamente alcalino,

como es pH 8.

Conclusiones

A través de todo lo expuesto se ha llegado a -
las conclusiones siguientes:

- A pH 2-3 se forma un único complejo: BCr^- .
- A pH > 7 se forman complejos con las especies hidroxiladas o polihidroxiladas de Cr(III), de color grisáceo.

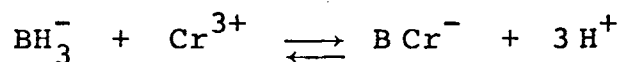
B) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS

Se han realizado las medidas espectrofotométricas, para el estudio de la composición de los posibles complejos formados a pH 2 y pH 9,5, por el método de la fracción molar y variaciones continuas.

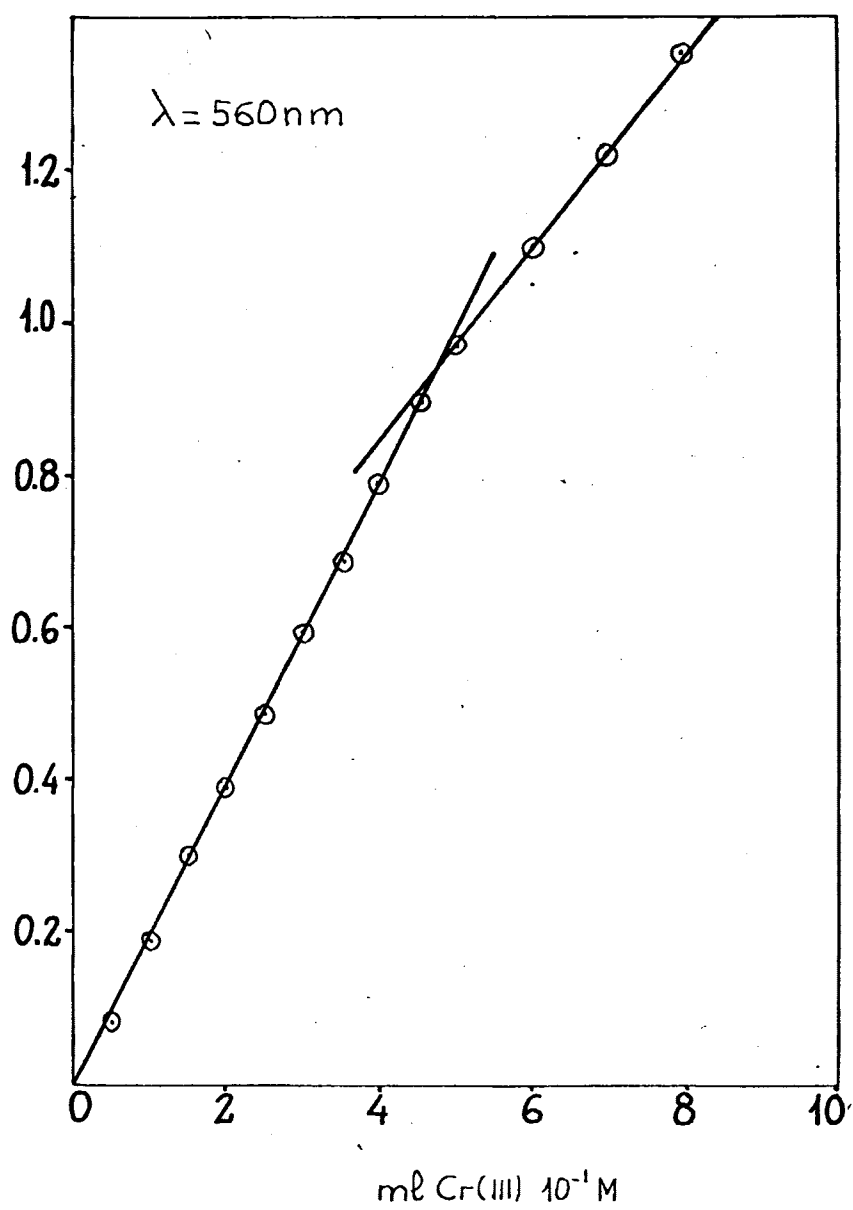
Método de la fracción molar.- Manteniendo constante la concentración de BDTA, pH 2 y $\lambda = 560$ nm se ha obtenido la Fig.16 en la que se observan dos rectas que se cortan en la relación $M/L = 1/1$, que se corresponden con la formación progresiva de complejo y el exceso de ca tión coloreado, respectivamente.

Interpretación de los resultados

A la vista de la Fig. 16 se llega a la conclusión de la formación de un único complejo, a pH 2, de - composición $M/L = 1/1$, formado mediante reacción:



La pendiente del primer tramo de la curva, correspondiente a la formación creciente del complejo BCr^- , de color violeta, toma un valor, dado por la absorti vidad molar, ϵ , de $49 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$, cuando se realizan las medidas de la absorbancia a 560 nm. La segunda - recta se origina al añadir Cr(III) en exceso ($\epsilon = 37 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$).



METODO DE LA FRACCION MOLAR

FIG 16

El punto de corte de las dos rectas, que forman la gráfica, tiene lugar a 4,7 ml de $\text{Cr(III)} \cdot 10^{-1} \text{ M}$ (de pureza desconocida). Esta pureza resulta ser: $\frac{5}{100} = \frac{4,7}{x}$ " $x = 94\%$, valor que está de acuerdo con los calculados en el apartado anterior.

A pH 9,5, en la zona horizontal de $\text{pH} > 7$ de la Fig.14 (influencia de pH), no se sigue la ley de BEER, obteniéndose colores, desde el rosa claro, para bajas concentraciones de Cr(III) a verde oliva oscuro, cuando el catión está en exceso, pasando por gris humo para estequiometría 1:1. Este fenómeno pudiera interpretarse si, siguiendo a SCHWARZENBACH y FLASCHKA(33) se supone la -- formación de complejos hidroxilados, y la posibilidad de polimerización de estas especies, al aumentar la concentración de Cr(III) , para una cantidad fija de OH^- , por medio de puentes de oxígeno (5). El BDTA en estos casos actuaría como reactivo pentadentado (e incluso tetradentado), al existir gran competencia por la sexta (y quinta) posición de coordinación del Cr(III) entre el OH^- y BDTA. Esto explica que, para una relación constante $\text{M/L} = 1/1$, en la Fig.14 (influencia de pH), un aumento de la alcalinidad no haga variar la abosorbancia del complejo ternario formado.

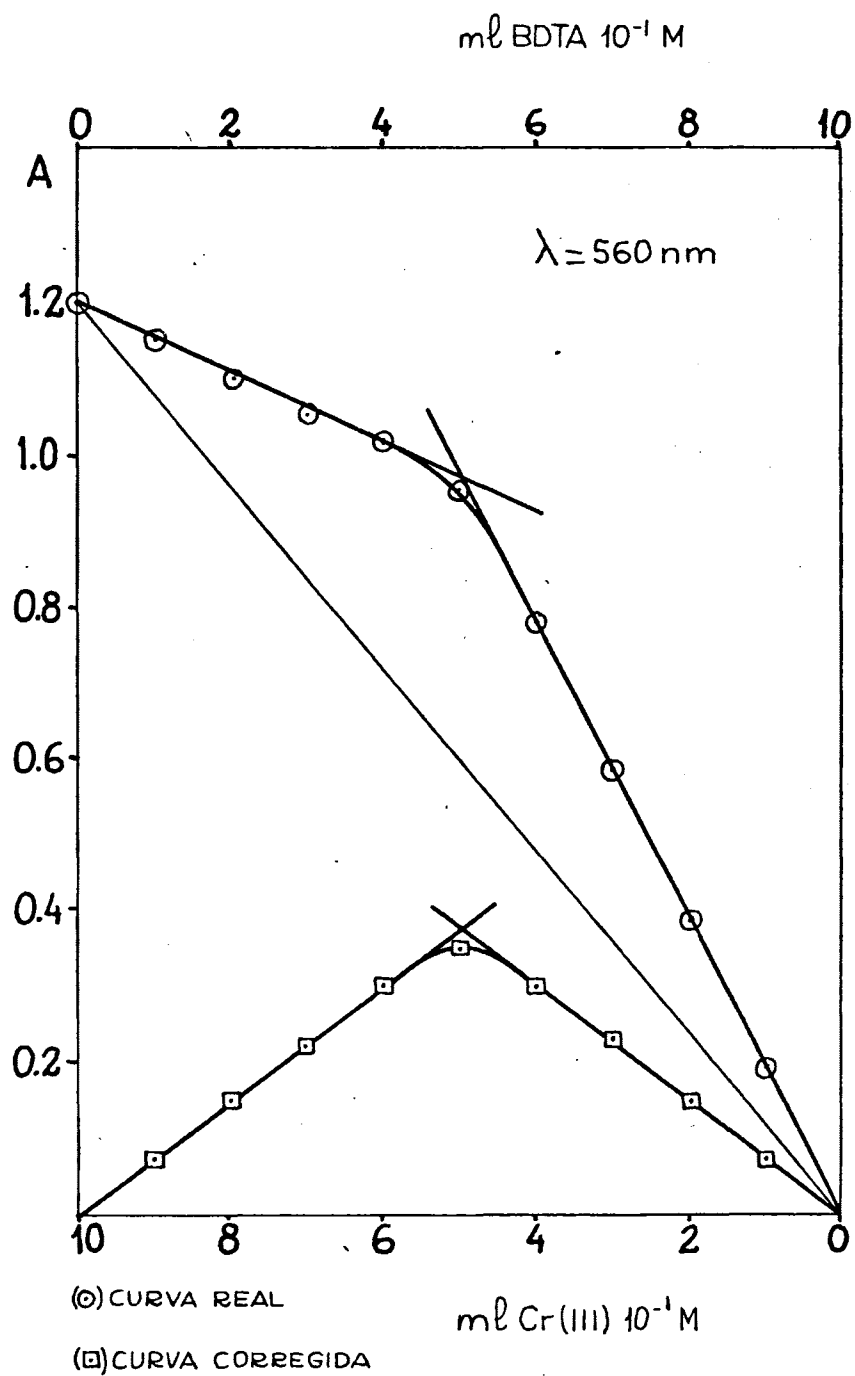
Método de las variaciones continuas.- Se han -
realizado las experiencias manteniendo constantes la su-
ma total de moles de Cr(III) y BDTA, y la acidez del -
medio (pH 2). Los resultados obtenidos dan evidencia de
formación de un único complejo, en las condiciones de traba
bajo especificadas, de estequiometría $\text{M/L} = 1/1$.

A $\text{pH} > 7$ no se han obtenido resultados concor-
dantes, debido, seguramente, a las razones anteriormente
expuestas.

Interpretación de los resultados

En la Fig. 17, a pH 2, se observa la formación
de un único complejo de estequiometría $\text{M/L} = 1/1$
(4,9/5,1, es decir, 1:1, supuesta una pureza del reactivo
del 96%).

En la gráfica figuran dos curvas: una superior
o real y otra inferior o corregida, que ha sido obtenida
restando a la absorbancia de la mezcla isomolar $\text{M}+\text{L}$, la
absorbancia del exceso de catión libre o lo que es igual
haciendo un traslado de ejes. De esta última curva se calu



METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

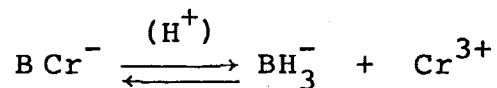
FIG 17

cula la constante de disociación aparente del complejo - formado, según el método del grado de disociación.

En el punto de corte las dos rectas extrapoladas, procedentes de la curva corregida, el valor de la - absorbancia A_1 es 0,37, correspondiente al complejo sin disociar. Disociado tiene una absorbancia $A_2 = 0,35$, luego el grado de disociación, α , tiene un valor:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,02}{0,37} \times 100 = 5,5\%$$

La reacción en equilibrio del complejo, a pH 2, y estequiometría 1:1, será



Si BCr^- no estuviera disociado su concentración sería $C_0 = 5 \times 10^{-1} \times \frac{1}{25} \text{ M}$; como por cada 100 moles se disocia α , la concentración de BCr^- en el equilibrio será $C_0(1 - \alpha)$, o sea: $5 \times 10^{-1} \times \frac{1}{25} (1 - 0,055)$ y las concentraciones de BH_3^- y Cr^{3+} , las correspondientes a la fracción disociada, es decir, $C_0 \alpha : 5 \times 10^{-1} \times \frac{1}{25} \times 0,055$. Así la constante de disociación aparente tiene un valor, a 20° C (temperatura ambiente):

$$K = \frac{(\text{BH}_3^-)(\text{Cr}^{3+})}{(\text{B Cr}^-)} = \frac{(5 \times 10^{-1} \times \frac{1}{25} \times 0,055)^2}{5 \times 10^{-1} \times \frac{1}{25} (1 - 0,055)} = 6,4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{pK} = 3,2$$

C) CONCLUSIONES

A través de todo lo expuesto anteriormente se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- A pH 2 se forma un único complejo de estequiometría $\text{M/L} = 1/1$.

- El pK de dicho complejo tiene un valor 3,2.

- Está, por tanto, disociado un 5,5%.

- A pH > 6,5 se obtienen complejos de estequiometría no determinadas y, posiblemente, polihidroxilados y polimerizados.

D) POSIBLE ESTRUCTURA DEL COMPLEJO FORMADO

El ión Cr(III) a pH 2, existe en solución acuosa como $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$, con estructura de octaedro regular, y una cinética casi inerte. Por esta razón, para reaccionar con BDTA (o con otras moléculas de ácidos poliaminopolicarboxilados) es necesario someter sus soluciones a calentamiento.

La estabilidad de las soluciones del complejo Cr(III)-BDTA , a pH 2, demuestra la posible formación de una estructura octaédrica regular que se distorsiona y puede pasar a plana cuadrada, (desde el punto de vista del BDTA), al aumentar el pH y polimerizarse el Cr(III) por medio de puentes de oxígeno, en las posiciones opuestas del octaedro libres, complicándose la molécula al pasar a polímeros de alto peso molecular (5).

III. 3. 3. VANADIO(IV)

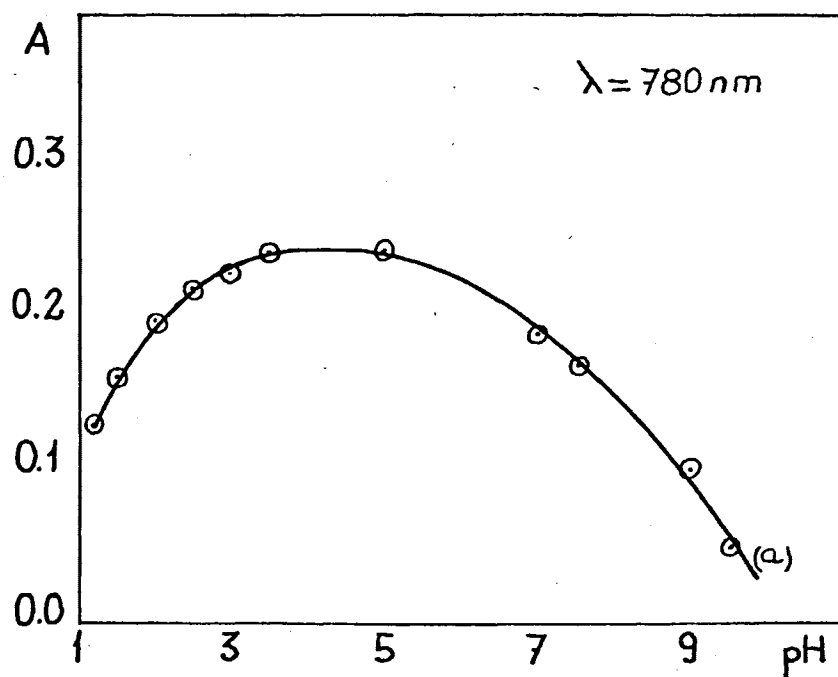
El vanadio(IV) tiene una configuración electrónica d^1 y es el estado de valencia más estable en solución, bajo condiciones normales. Las especies iónicas predominantes en una disolución son VO^{2+} (azul) y $V_2O_5H^-$ (pardo), dependiendo la existencia de una u otra del pH (véase Fig. 19). En disoluciones fuertemente alcalinas el $V_2O_5H^-$ es fácilmente oxidado a V(V) incluso por el oxígeno atmosférico (2), pasando por un estado intermedio, polímero, de fórmula $(V_{10}O_{28}H_4)^{4-}$, de color violeta oscuro, que parece contener V(IV) y V(V) (14).

Su número principal de coordinación es 6, presentando entonces estructuras de tipo octaédrico, de alto momento de spin.

A) INFLUENCIA DEL pH

Se ha estudiado la influencia que ejerce la variación del pH sobre el complejo VO^{2+} -BDTA a $\lambda = 780 \text{ nm}$

INFLUENCIA DEL pH



(a) EN ESTE PUNTO COLOR PARDO DEBIDO

PROBABLEMENTE A VANADIO(V)

FIG 18

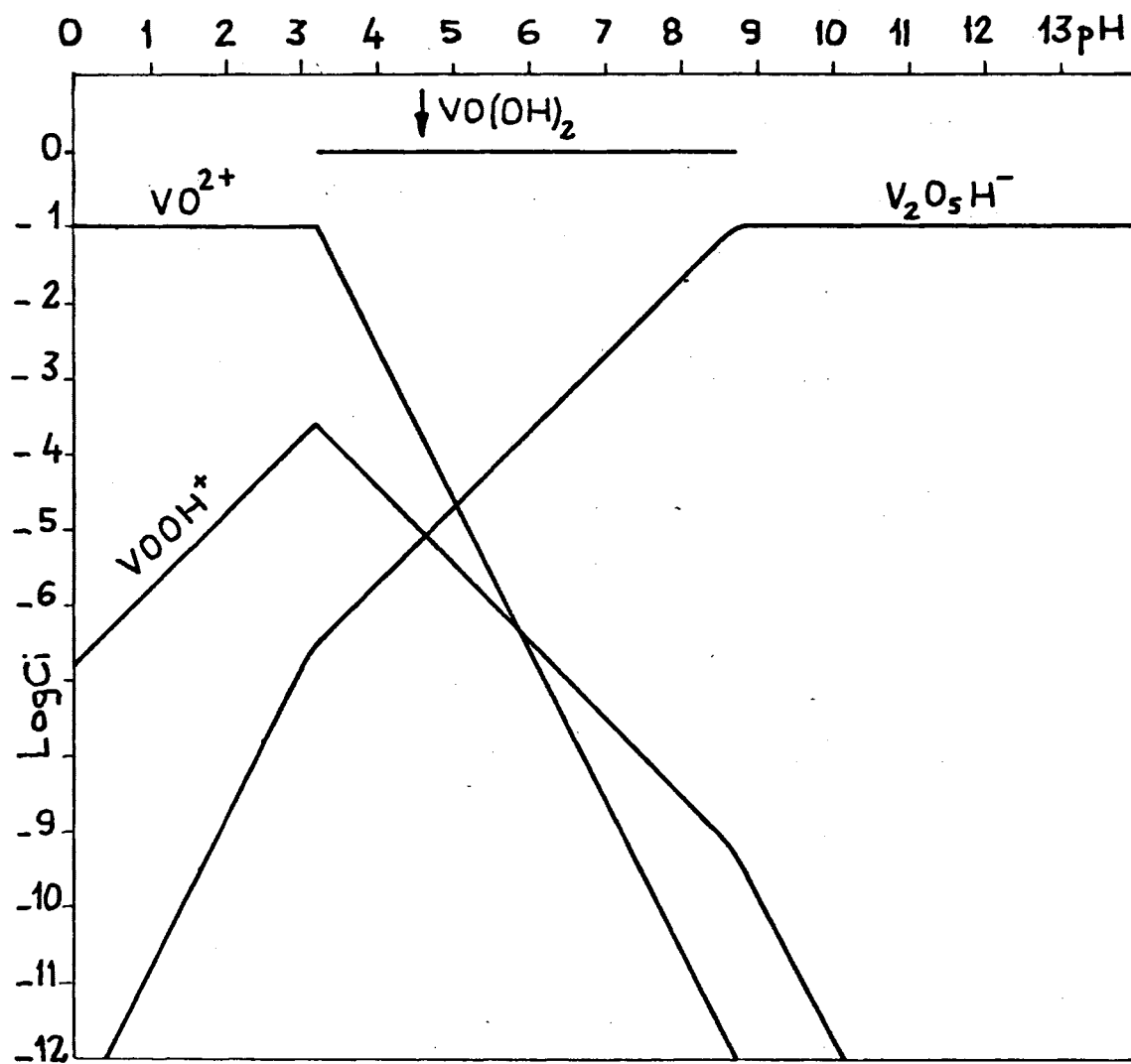
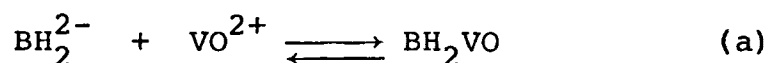


DIAGRAMA $\text{LOG } C_i = f(\text{pH})$ para VANADIO (IV)

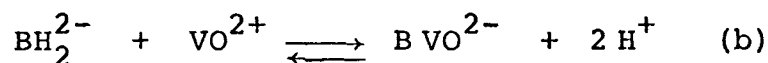
(Fig. 18), observándose que los máximos valores de la -- absorbancia se obtienen en la zona de pH comprendida entre 3,5 y 5, aunque entre 2 y 3,5 y 5-7 la variación de la absorbancia no es muy significativa ($A_{3,5-5} = 0,24$ y $A_2 = A_7 \simeq 0,2$).

Interpretación de los resultados

El BDTA se encuentra en soluciones de pH 3,5-5 bajo la especie iónica predominante de BH_2^{2-} (Fig. 1) y el V(IV) como VO^{2+} (Fig. 19), luego la reacción que tiene lugar entre ambas especies podría ser:



ó bien



Entre los dos mecanismos nos inclinamos más por el (b) por ser el más común a todas las reacciones estudiadas con el BDTA y observarse una acidulación de la solución cuando ambas sustancias reaccionantes se ponen en contacto.

A $\text{pH} > 5$ la concentración de VO^{2+} disminuye bruscamente. A $\text{pH} \approx 5,5$ empieza a ser predominante $\text{V}_2\text{O}_5\text{H}^-$. Este fenómeno explica el por qué la absorbancia del complejo de $\text{V(IV)}\text{-BDTA}$ disminuye, aunque el color de la solución continúa siendo azul (color no sólo del catión sino también del complejo).

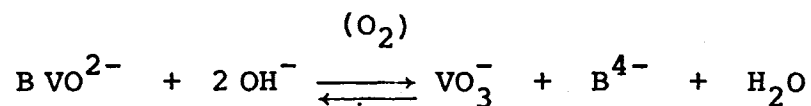
Al llegar a $\text{pH} \approx 9,5$ el color de la solución comienza a ser parda, lo que se explica admitiendo la oxidación del V(IV) a V(V) . (Recordemos de capítulos anteriores que la preparación de este complejo tiene lugar, bien por reducción del V(V) por el mismo reactivo (37), bien por reacción directa del V(IV) con BDTA, a ebullición, en ambos casos).

Conclusiones

- A través de lo expuesto se ha llegado a la -- conclusión de la formación de un único complejo BVO^{2-} , - con pH óptimo de formación 3,5-5.

- A $\text{pH} > 9,5$ el complejo se descompone por oxi-

dación del V(IV) a V(V).



B) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO

No se ha estudiado la estequiometría del complejo formado por los métodos convencionales, dada la poca sensibilidad de la reacción ($\epsilon = 20 \text{ l x mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$) en comparación con la sensibilidad espectrofotométrica a $\lambda_{\text{max.}}$ (780 nm) del catión libre (VO^{2+}) ($\epsilon = 17 \text{ l x mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$), lo que nos proporcionaría una absortividad molar diferencial de $3 \text{ l x mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$, inadecuada para medidas espectrofotométricas.

III. 3. 4. HIERRO(III)

Tiene configuración electrónica, d^5 con los orbitales t_{2g} y e_g que contienen un sólo electrón cada uno, con lo que no hay estabilización del campo de los ligandos. Con ligandos con fuerte tendencia al apareamiento electrónico, los cinco electrones se acoplan en los orbitales t_{2g} , quedando los e_g vacíos. Esta puede ser la explicación de la formación de compuestos heptacoordinados del Fe(III) con aminas quelatantes, tipo complexónico (como el AEDT y HEDTA) y un segundo ligando con grupo oxo-coordinante, por el que el ión férrico tiene la máxima afinidad (como por el agua, H_2O). Estos compuestos $(Fe-AEDT-H_2O)^-$ (ó en nuestro caso $(Fe-BDTA-H_2O)^-$) tienen tendencia a la dimerización, dando la especie dinuclear $((Fe-AEDT)_2O)^{4-}$ (30).

La estequiometría de estos compuestos de ligando mixto complexona-agua es en forma de bipirámides pentagonales, aproximadamente (6).

La existencia de un complejo Fe-BDTA ha sido comprobada en apartados anteriores, sin embargo, espectro

fotométricamente no ha sido posible, dada la similitud de los espectros del $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ y $(\text{Fe-BDTA-H}_2\text{O})^-$, ambos de color amarillo y con bandas intensas, características y análogas, de transferencia de carga en la región del ultravioleta cercano, que tienen el suficiente poder de ensanchamiento de las bandas de baja energía como para solapar las débiles bandas de transición d-d en el visible.

III. 3. 4. 1. HIERRO(III)- CO_3^{2-} -BDTA

Forma un complejo de color verde botella, cuyo espectro muestra zonas de máximo a 465 y 610 nm, a pH alcalinos (8,5-9,5). Su estructura es posible sea análoga a la formada por $((\text{Fe-AEDT})_2\text{O})^{4-}$, en cuyo caso tendría estructura de $((\text{Fe-BDTA})_2\text{CO}_3)^{4-}$.

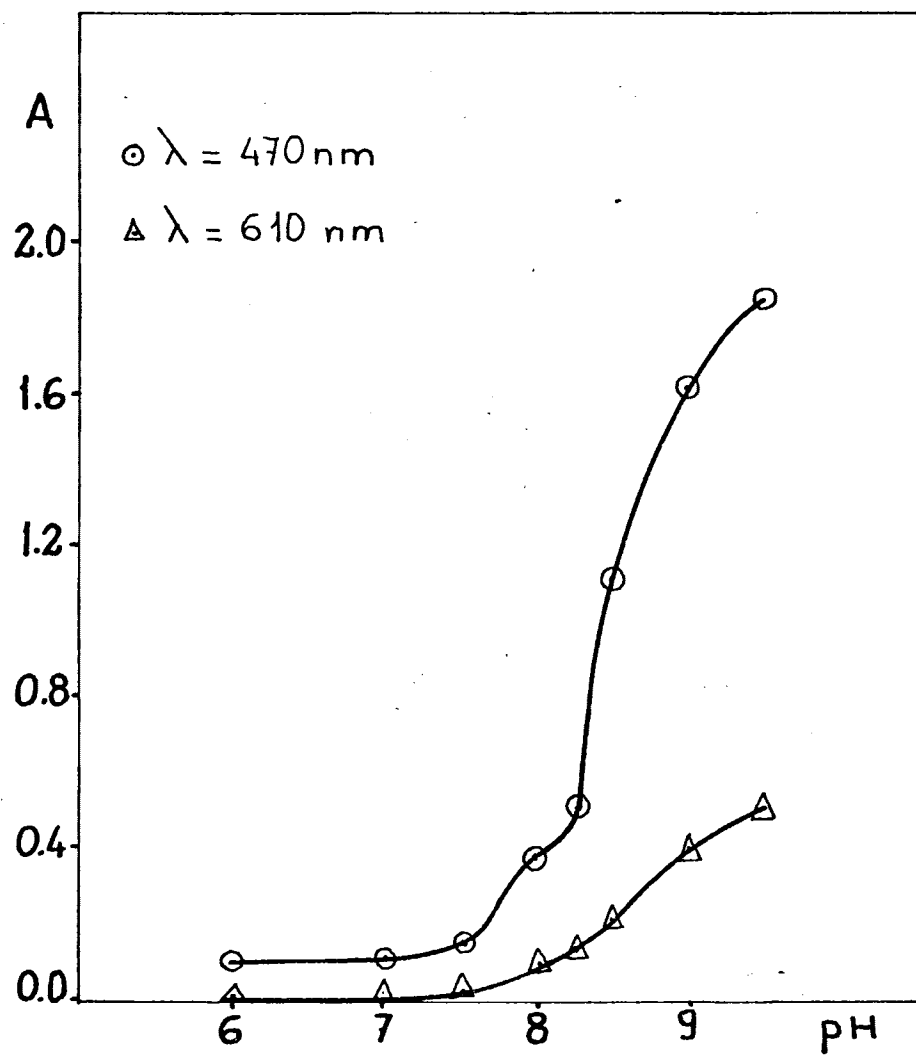
A) INFLUENCIA DEL pH

El estudio de la influencia que ejerce la variación del pH sobre la formación del complejo $\text{Fe(III)-BDTA-CO}_3^{2-}$, se muestra en la Fig.20 . En ella se observan zonas: una comprendida entre pH 6-7, de absorbancia prácticamente constante ($A_1 = 0,1$ a 465 nm), otra de pH 7,0-8,25 con absorbancias crecientes ($0,10 < A_2 < 0,48$), y una última, en la que la absorbancia crece bruscamente ($0,48 < A_3 < 1,84$) entre pH 8,25-9,5. A pH > 9,5 el complejo se descompone y precipita el Fe(OH)_3 .

Interpretación de los resultados

A la vista de los resultados obtenidos se observa que entre pH 6 y 7, el complejo formado, de color amarillo debe corresponder al formado por Fe(III)-BDTA , al que, según la literatura (30) se le puede asignar la fórmula: $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{-BDTA-H}_2\text{O})^-$.

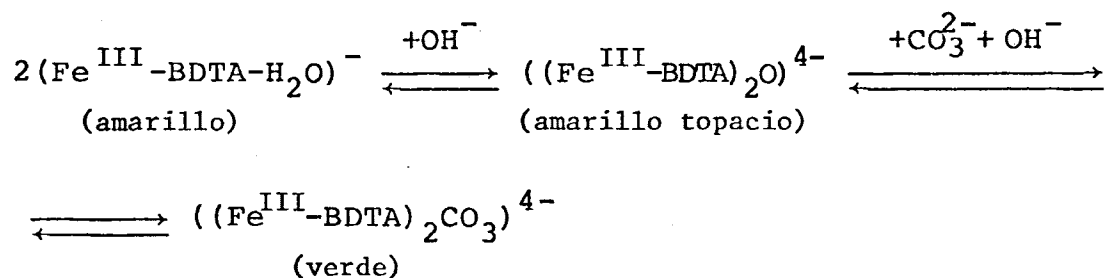
Entre pH 7 y 8,25 el color de la solución aumenta, pasando de un color topacio intenso a uno amarillo --



INFLUENCIA DEL pH

FIG 20

verdoso (más verde cuanto mayor alcalinidad). Esto nos hace pensar en una transición, tal como:



A partir de pH 8,25 el tono verdoso va en aumento hasta llegar a una tonalidad verde botella a pH 9,5. A pH mayores el complejo se descompone, y, dada la alcalinidad del medio precipita el Fe(III).

Conclusiones

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- A pH < 7 se forma un complejo, análogo a los obtenidos con AEDT y HEDTA: $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{-BDTA-H}_2\text{O})^-$.

- A 8,5 < pH < 9,5 se forma un complejo ternario de posible estructura $((\text{Fe}^{\text{III}}\text{-BDTA})_2\text{CO}_3)^{4-}$

- A pH intermedios entre 7 y 8,25 se obtiene una mezcla del dímero (posiblemente) $((\text{Fe}^{\text{III}}\text{-BDTA}_2\text{O})^{4-}$ y el ternario $((\text{Fe}^{\text{III}}\text{-BDTA})_2\text{CO}_3)^{4-}$, dependiendo del pH la formación predominante de uno u otro.

B) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO TERNARIO FORMADO

Se han realizado las medidas espectrofotométricas para el estudio de la composición del complejo formado a pH 9,5 y dos longitudes de onda, correspondientes a los máximos obtenidos en el espectro de absorción, es decir, 465 y 610 nm, por los métodos de la fracción molar y variaciones continuas. No se ha empleado en este caso el método de la línea recta (21), muy empleado para compuestos polinucleares, debido a que el complejo sólo se forma en presencia de un exceso de BDTA, y un gran exceso de carbonato sódico, pues de otro modo, dada la alcalinidad del medio precipita el ión férrico.

La longitud de onda 465 nm no ha resultado adecuada para la realización de estas medidas, puesto que en ella no se cumple la ley de BEER, lo que nos hace suponer

que este máximo se debe a la suma de las absorbancias de las diversas especies que pueden coexistir: Fe(III) , $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{-BDTA-H}_2\text{O})^-$ y $((\text{Fe}^{\text{III}}\text{-BDTA})_2\text{O})^{4-}$ todas de color amarillo.

Método de la fracción molar.- Manteniendo constante la concentración de BDTA (10 ml de solución 10^{-1} M), la cantidad de carbonato sódico agregada (0,5 g), el pH (9,5) y λ (610 nm) se ha obtenido la Fig. 21. En ella se observa que el complejo formado cumple la ley de BEER hasta 9 ml de solución 10^{-1} M de ión férrico. Se observa - que para concentraciones de Fe(III) superiores a 10 ml 0,1 M, la absorbancia de la solución es nula, debido a -- que precipita el Fe(OH)_3 . Luego se puede asegurar que la relación $\text{Fe(III)}/\text{BDTA} = 1$, correspondiente a la formación de un único complejo.

Interpretación de los resultados

Los resultados obtenidos en la Fig.21 dan evidencia de la formación de un único complejo de estequiome

METODO DE LA FRACCION MOLAR

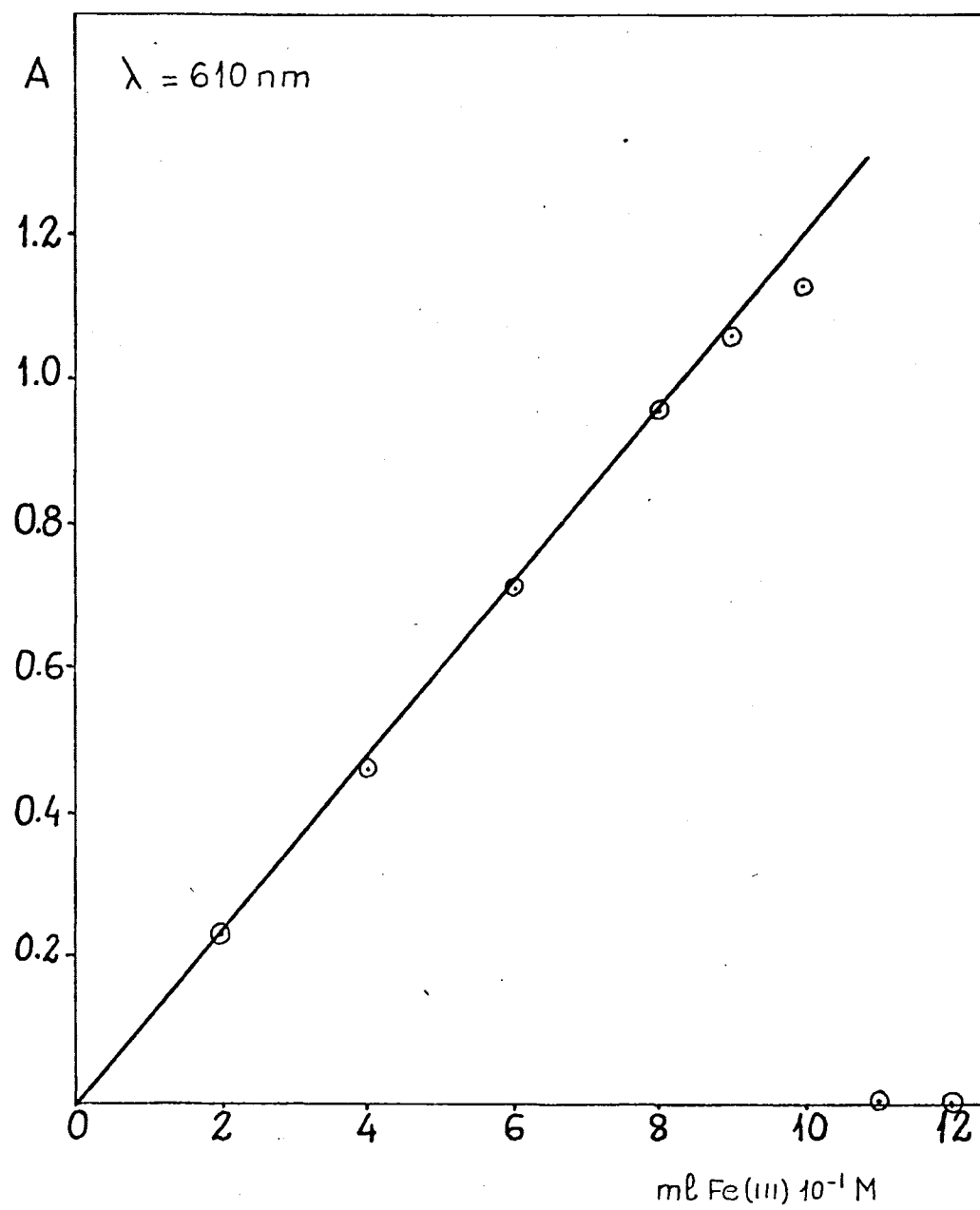


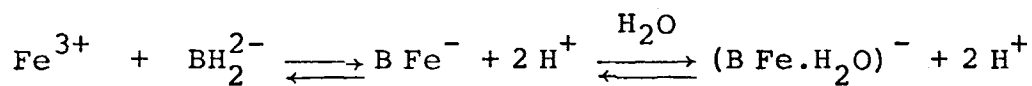
FIG 21

tría $\text{Fe(III)/BDTA} = 1$, ó lo que es igual, $\text{Fe(III)/BDTA} = \frac{n}{n}$, puesto que no se puede afirmar que el compuesto formado sea mononuclear.

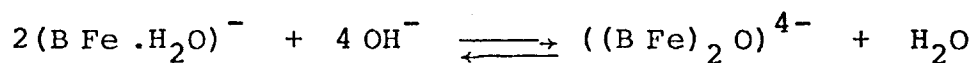
Se puede observar también que dicho complejo só lo se forma en presencia de un exceso de BDTA. Esto es lógico, puesto que existe una gran concentración presente de ión CO_3^{2-} , (0,5 g en CO_3Na_2), y por otra parte también gran cantidad de OH^- ($(\text{OH}^-) = 10^{-4,5}$ moles/l), que compiten en la formación de una especie tan estable como el Fe(OH)_3 , insoluble.

El orden de adición influye en la formación del complejo. Primeramente ha de agregarse el BDTA, después - el tampón de pH 9,5 ($\text{ClNH}_4/\text{NH}_4\text{OH}$) y por fin el ión carbonoato, en exceso. Este orden parece indicar el mecanismo - seguido por la reacción:

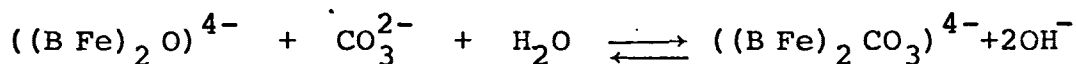
1ª Etapa.- Formación del complejo Fe(III)-BDTA



2ª Etapa.- Condensación

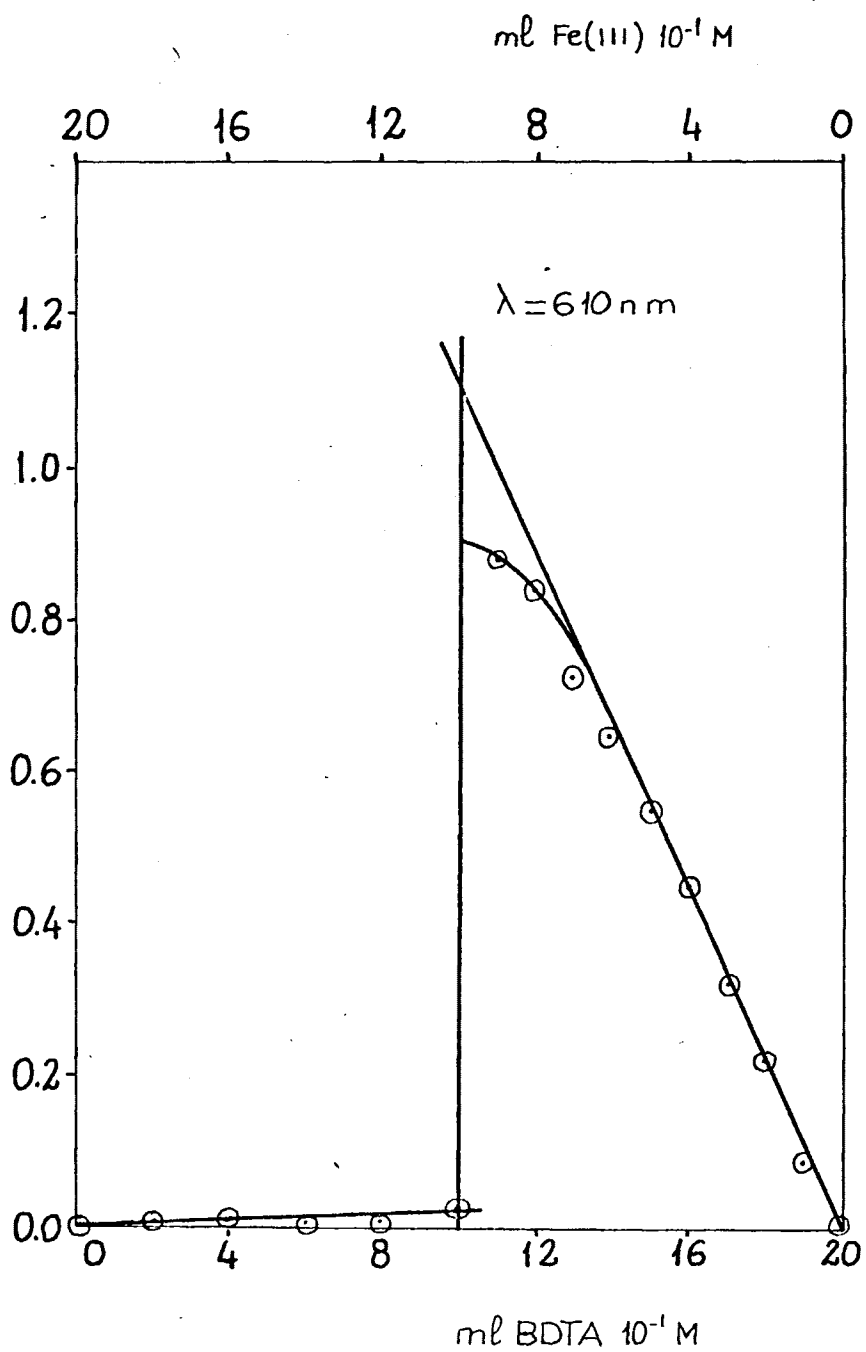


3ª Etapa..- Substitución del ión O^{2-} por CO_3^{2-}



El complejo verde formado se puede descomponer, no sólo por efecto del pH, sino por dilución también, puesto que la concentración de carbonato en la solución disminuye y en este compuesto ternario la unión entre el complejo primario (formado mediante enlaces coordinados) y el segundo ligando se lleva a cabo por débiles fuerzas de Van der WAALS para dar un complejo por asociación iónica. La sensibilidad de la reacción, dada por su absorptividad molar, es $30 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$.

Método de las variaciones continuas..- Se han realizado las medidas espectrofotométricas manteniendo constante la concentración de carbonato sódico (0,5 g/25 ml \approx 0,2 M) . El pH de las soluciones ha sido 9,5 en tampón amoniacal y la longitud de onda 610 nm (Fig. 22) .



METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

FIG 22

Interpretación de los resultados

En la Fig.22 se observan dos rectas que no se cruzan. Una de 0 a 10 ml de BDTA 10^{-1} M y otra, de distinta pendiente, de 10 a 20 ml de BDTA 10^{-1} M. La primera corresponde a una zona en la que existe un exceso de ión férrico, que precipita, como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Cuando la concentración de BDTA se hace igual a la de $\text{Fe}(\text{III})$ se forma el complejo ternario, son un salto muy brusco en las absorbancias (desde $A = 0,03$ a $A' = 0,9$). Como ya se ha comprobado anteriormente, el BDTA no es puro (95% aproximadamente), por esta razón el punto 10 BDTA- 10 $\text{Fe}(\text{III})$, está situado en absorbancias bajas, pues el ión férrico está precipitado, ya que ese punto debería ser: 9,5 BDTA - 10 $\text{Fe}(\text{III})$.

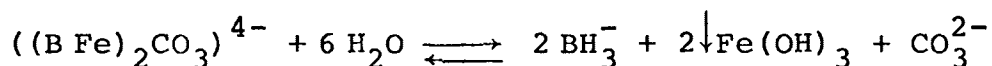
Haciendo uso de la recta situada a la derecha, extrapolada, cuando empieza a deflexionarse, hasta la recta que une las dos partes de la gráfica, se puede calcular, como se ha venido haciendo hasta ahora, el grado de disociación y la constante de disociación aparente.

Si en el punto de equivalencia se hubiera formado el complejo ternario, éste tendría una absorbancia

real $A_2 = 0,9$. Si no se hubiera disociado su absorbancia sería $A_1 = 1,12$, luego α tiene un valor:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,22}{1,12} \times 100 \simeq 2\%$$

La reacción de disociación, en equilibrio sería:



Si el complejo estuviera sin disociar su concentración sería: $C_0 = \frac{10}{2} \times 10^{-1} \times \frac{1}{25} M$; como por cada 100 moles se disocian 2, la concentración en el equilibrio tendría el valor: $C_0 - C_0\alpha = C_0(1-\alpha)$, o sea, $\frac{1}{50}(1-0,02) = 0,02 \times 0,98 = 0,0196 M$. Por cada $C_0\alpha$ moles que se disocian se obtienen $2C_0\alpha$ de BH_3^- y de $Fe(OH)_3$ precipitado. (En el equilibrio intervendrá la fracción correspondiente a su producto de solubilidad). Luego la concentración de BH_3^- es: $2 \times 0,02 \times 0,02 = 0,0008 M$. La fracción correspondiente al $Fe(III)$ disuelto sería despreciable. La de ión carbonato inicial sería $\frac{0,5}{106} \times \frac{103}{25} = 0,2 M$. Como se ha acomplexado $C_0/2 = 10^{-2} M$, en solución queda: $0,2 - 0,01 = 0,19 M$ más $C_0\alpha$. Todos estos valores son aproximados a la concentración inicial con lo que se considerará esta.

La constante de disociación aparente, tendrá por tanto un valor:

$$K = \frac{(\text{BH}_3^-)^2 (\text{CO}_3^{2-})}{((\text{B Fe})_2 \text{CO})^{4-}} = \frac{(8 \times 10^{-4})^2 \times 0,2}{0,02} = 6,4 \times 10^{-6} \text{ moles/l}$$

$$\text{pK} = 5,2$$

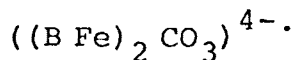
C) CONCLUSIONES

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Se forma un complejo ternario Fe(III)-BDTA- CO_3^{2-} a pH 9,5.

- La estequiometría de ese complejo es Fe(III)/BDTA = n/n = 1.

- La posible estructura, según analogías con -- compuestos aparecidos en la literatura, pudiera ser:



- Este complejo está disociado un 2%.

- Su pK es 5,2.

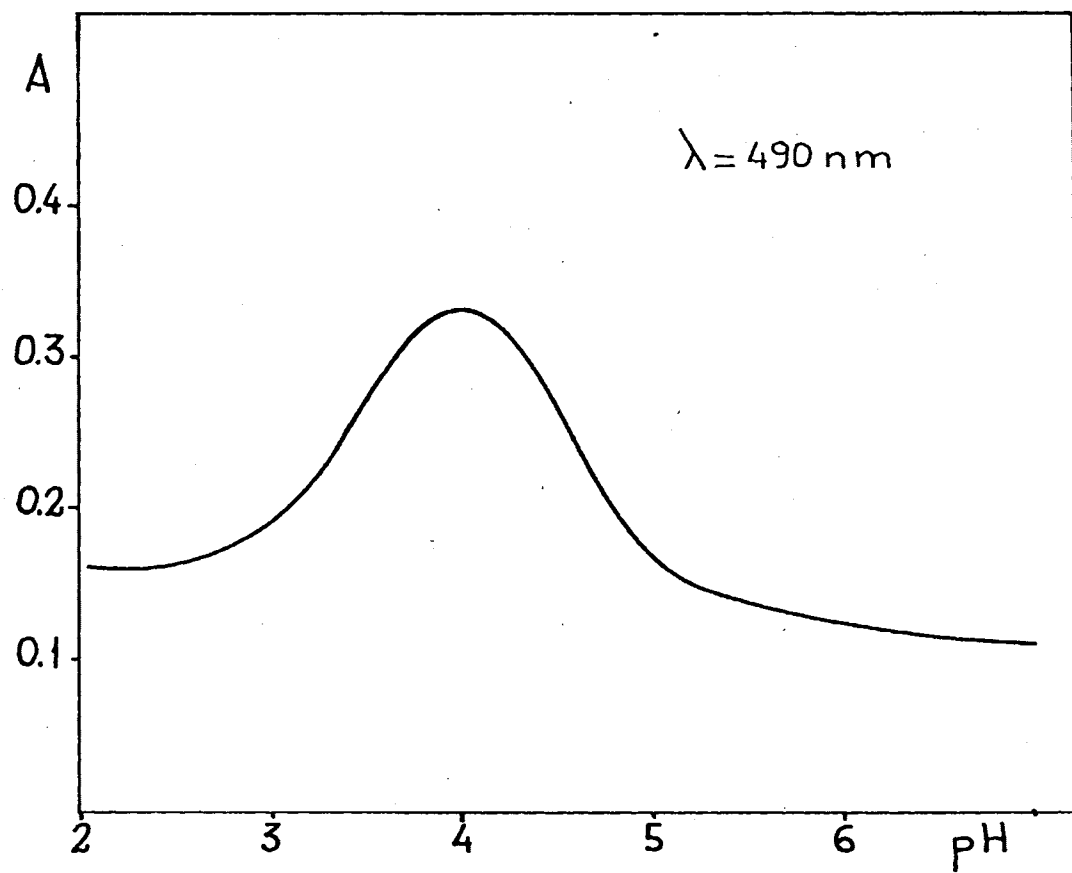
III. 3. 5. MANGANESO(III)

Tiene estructura electrónica d^4 con los electrones situados uno en cada orbital t_{2g} y el restante en uno de los e_g . Sus complejos, con alto momento de -- spin, suelen ser octaédricos, presentando distorsión JHANTELLER, tan acusada como en el Cu(II), es decir, con una gran elongación de los dos enlaces trans y los otros cuatro, más iguales entre sí.

Es capaz, como el Fe(III), de dar compuestos - heptacoordinados con AEDT y agua, formando el complejo $(Mn-AEDT(H_2O))^+$ (13), aunque, poco estable, se descompone lentamente, debido a la oxidación del ligando.

A) INFLUENCIA DEL pH

La influencia que ejerce el pH sobre la formación y estabilidad del complejo se muestra en la Fig. 23 en la que se observa una zona de máxima absorbancia a pH



INFLUENCIA DEL pH

FIG 23

comprendida entre 3,5-4,5, con máximo de absorción a pH 4.

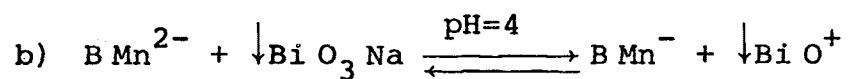
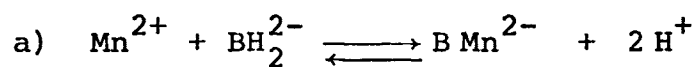
El complejo a pH 4, obtenido por oxidación de nitrato o sulfato de manganeso (no cloruro) con bismutato sódico (0,1 g de BiO_3Na) (38), tarda en formarse 10 minutos y continua estable durante 15 minutos más, (mientras continúa estando en contacto con el oxidante). A partir de ese momento su absorbancia disminuye progresivamente, aunque de forma lenta. Cuando se filtra la solución, de color violeta, sobre lana de vidrio, la absorbancia decrece rápidamente, siendo necesario efectuar su medida a la mayor brevedad posible.

El orden de adición para formar el complejo es también importante, ya que siendo el ión Mn^{3+} inestable en medio acuoso, a pH ácidos, es necesario que la sustancia estabilizante esté presente, al pH adecuado, antes de efectuar la oxidación.

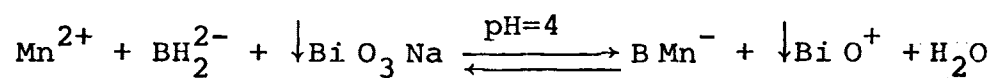
Interpretación de los resultados

En la Fig. 23 se observa que el complejo se comienza a formar a $\text{pH} > 2$ para alcanzar su máxima absorbancia a pH 4, a partir de esa acidez, el color disminuye para, al alcanzar $\text{pH} > 5$, comenzar a precipitar el manganeso(III) como Mn_2O_3 .

A la vista de la Fig.1, se observa que, a partir de $\text{pH} > 2,66$ la especie iónica dominante del BDTA es BH_2^{2-} . Luego con este ión es con quien reacciona el manganeso, siguiendo las etapas siguientes:



ó bien, sin formar el complejo de manganeso(II) intermedio:



Conclusiones

De todo lo expuesto se llega a las conclusiones siguientes:

- Formación aparente de un sólo complejo
- pH óptimo de formación, 4
- Posible fórmula global B Mn^-

B) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO

Se ha estudiado la estequiometría del complejo, a pH 4 y longitud de onda 500 nm, oxidando en todos los casos con 0,1 g de BiO_3Na y tamponando con la solución reguladora acético/acetato sódico de pH 4,3, por los métodos de la fracción molar y variaciones continuas.

Método de la fracción molar. - Se ha mantenido constante la concentración de BDTA (2,5 ml de solución 0,1 M) y la dilución final, 25 ml (aparte de las otras variables, ya mencionadas), variando progresivamente la concentración de manganeso. Así se ha obtenido la gráfica representada en la Fig. 24. En ella se observan -- dos rectas de distinta pendiente, que se cortan en un punto de estequiometría $M/L = 1/1$, lo que nos demuestra la formación de un único complejo, BMn^- .

Interpretación de los resultados

Según la Fig. 24 sólo se obtiene un único -- complejo, de composición $1:1 = M/L$, formado mediante la

METODO DE LA FRACCION MOLAR

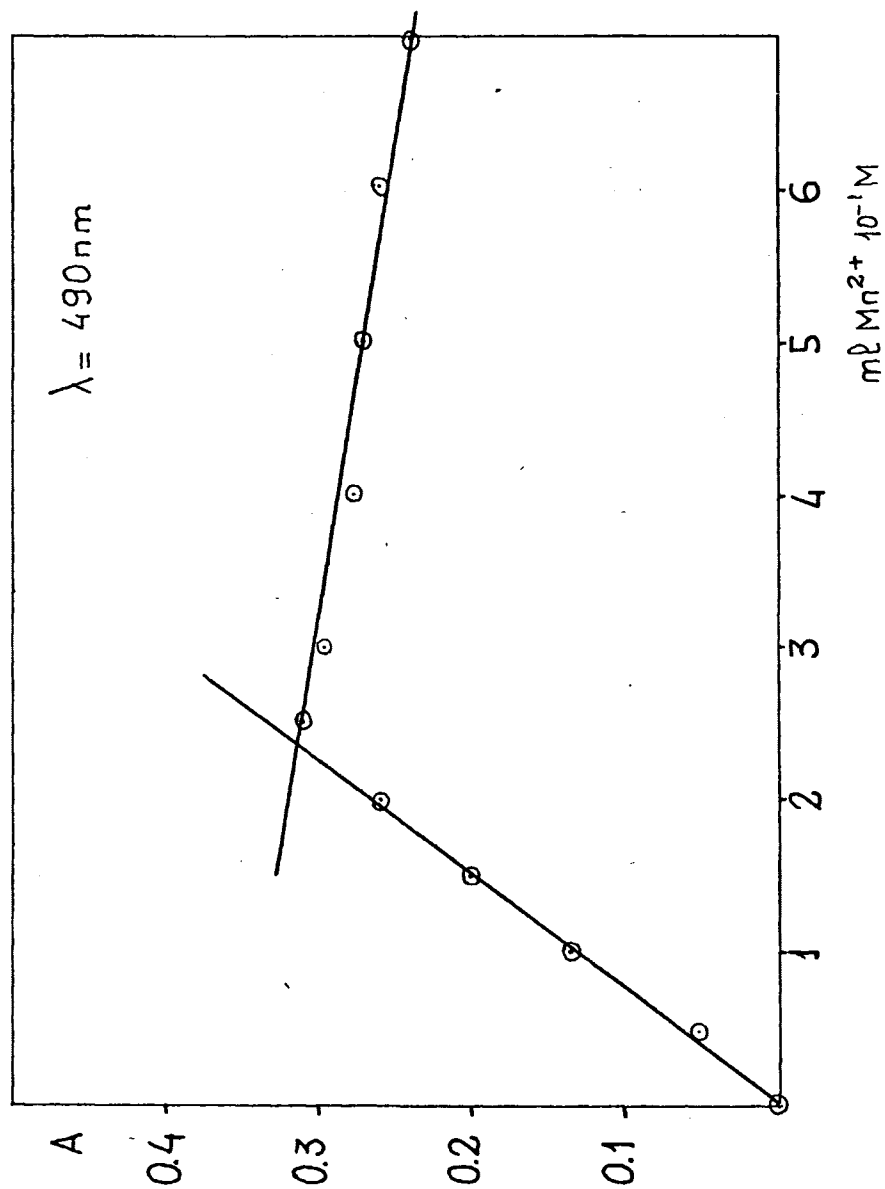
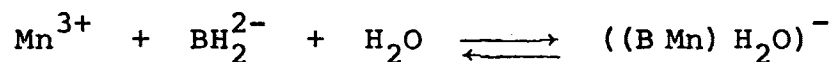


FIG 24

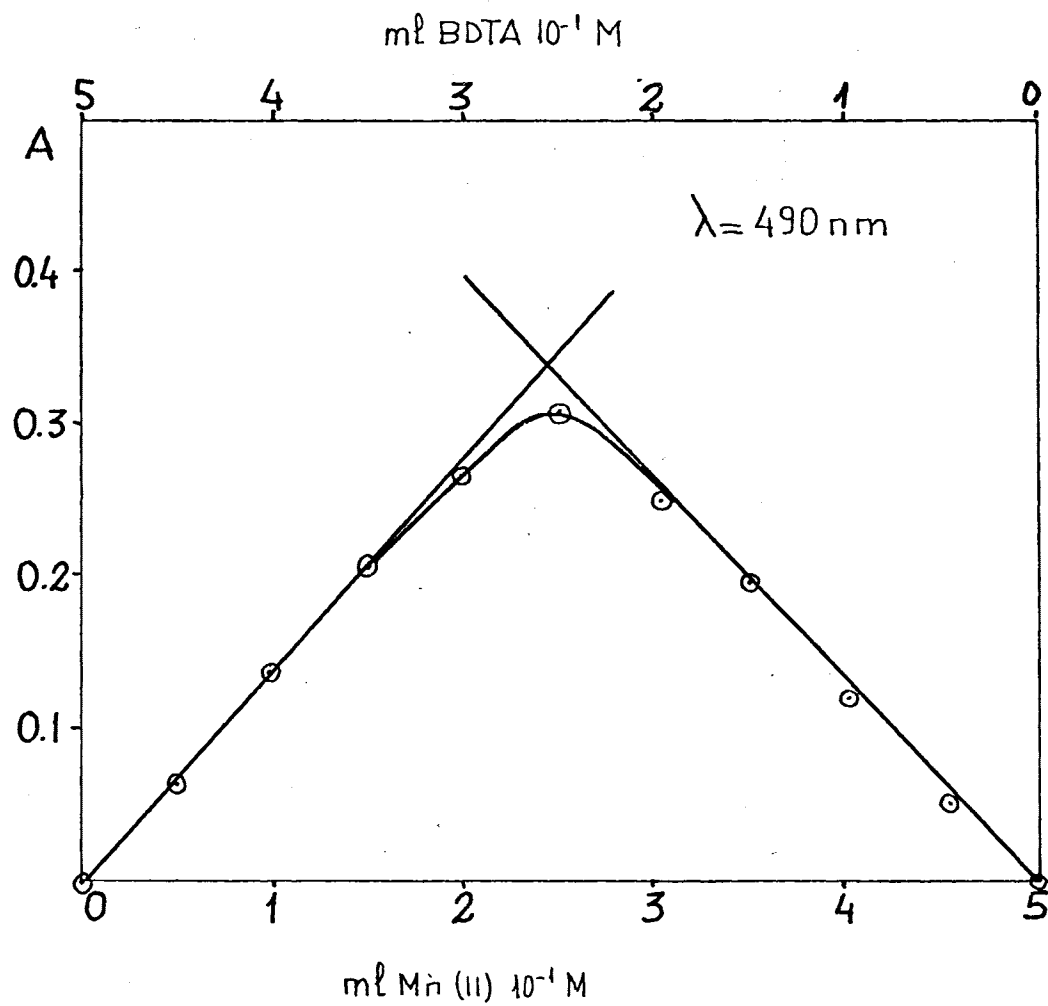
reacción (b)



La pendiente de la recta de la izquierda de la gráfica, correspondiente a la formación creciente de -- complejo, tiene un valor, dado por su absortividad molar, ϵ , de $32 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$. La segunda recta, que debiera ser paralela al eje de abscisas, por ser inabsorbentes a 490 nm las especies disociadas del complejo, se observa tiene una suave pendiente negativa, debido seguramente a una reacción de oxidación del ligando libre (en el proceso de disociación) por el exceso de Mn(III) añadido.

El punto de corte de las dos rectas tiene lugar en el punto de estequiometría $\text{M/L} = 2,35/2,5$; luego la pureza del BDTA, calculada a partir de ese punto resulta ser $\frac{2,5}{100} = \frac{2,35}{x}$ " $x = 94\%$, valor que vuelve a coincidir con los anteriormente calculados.

Método de las variaciones continuas..- Se han - realizado las medidas espectrofotométricas, siguiendo las directrices inherentes al método, a 490 nm, pH 4,3 y



METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

FIG 25

0,1 g de BiO_3Na , teniendo en cuenta el orden de adición, ya establecido anteriormente. Así se ha obtenido la grafica de la Fig.25 , en la que se pone en evidencia la formación de un único complejo de estequiometría $\text{M/L} = 1/1$.

Interpretación de los resultados

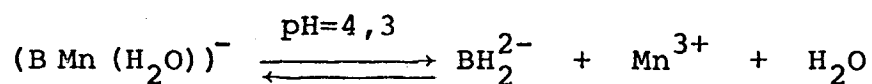
En la Fig. 24 se observa la formación de un único complejo, de estequiometría $\text{M/L} = 1/1$ (2,45/2,55, es decir, 1:1, supuesta una pureza para el reactivo del 96%).

De la curva real y la obtenida por extrapolación de las rectas iniciales se puede calcular el grado de disociación del complejo, formado, en las condiciones de trabajo ya expuestas.

A_1 , absorbancia de complejo, si no estuviera disociado, tendría un valor de 0,340; A_2 , absorbancia del complejo disociado, tiene un valor de 0,310.

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,340 - 0,310}{0,340} \times 100 = 8,8\%$$

Para el cálculo de la constante de disociación
aparente consideremos el equilibrio:



No se considera la reacción redox --
que tiene lugar entre el ión Mn^{3+} , inestable, y el BH_2^{2-} .

C_0 , concentración inicial de complejo:

$$2,5 \times 10^{-1} \times \frac{1}{25} \text{ M}$$

$C_0(1-\alpha)$, concentración en equilibrio de comple

jo:

$$10^{-2}(1-0,09) \text{ M}$$

$C_0 \alpha$, concentraciones en el equilibrio de metal
y ligando:

$$9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} = 9 \times 10^{-5} \text{ moles/l}$$

$$\text{pK} = 4,1$$

C) CONCLUSIONES

De todo lo expuesto se ha llegado a las siguientes conclusiones:

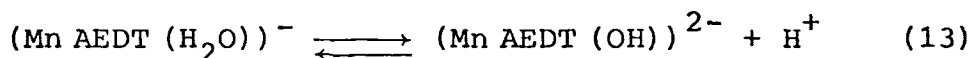
- Formación a pH 4 de un único complejo de estequiometría $M/L = 1/1$.
- Este complejo se disocia un 8,8%.
- El pK de disociación tiene un valor de 4,1.
- El complejo formado, debe ser considerado por analogía con los que se obtienen con la serie homóloga - complexónica, como heptacoordinado.

III. 3. 5. 1. MANGANESO(III)-BDTA-CN⁻

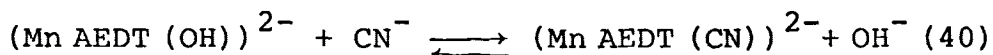
El color violeta del complejo $(Mn BDTA (H_2O))^-$, a pH 4,0, se exalta al añadir ión cianuro, en ese medio

tamponado con ácido acético/acetato sódico (ver Fig.8). En trabajos anteriores (40) y (41), se ha establecido que el ión Mn(III) forma complejos ternarios, heptacoordinados, con los iones AEDT y APDT, de fórmulas globales: $(\text{Mn AEDT (CN)})^{2-}$ y $(\text{Mn APDT (CN)})^{2-}$, en las mismas condiciones de trabajo que las seguidas actualmente.

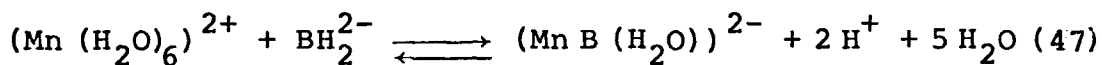
El orden de adición de reactivos es fundamental para la formación de este tipo de complejos, como sucedía en el caso de $(\text{Mn BDTA (H}_2\text{O)})^-$ y $((\text{Fe BDTA})_2\text{CO}_3)^{4-}$. Si asignamos las formas heptacoordinadas precedentes a los complejos de Mn(III) con AEDT (40) y APDT (41), se observa que estas especies son derivadas de las primarias en equilibrio:



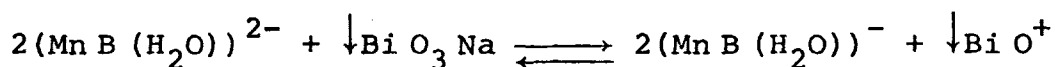
por sustitución isomórfica de una molécula de agua (ó de un ión OH^-) por un ión cianuro



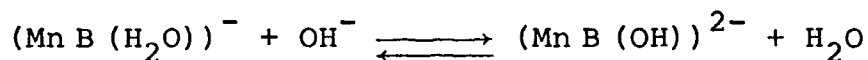
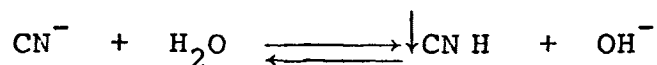
Suponemos que el ácido 1,4-butilen-N,N,N',N'-tetraacético tiene un mecanismo de reacción análogo. Así pues, el proceso seguido presupone la formación, en primer lugar, del complejo heptacoordinado y después la sustitución isomórfica. Luego el orden de adición de reactivos debe ser: primeramente el ión manganeso, seguido del ligando:



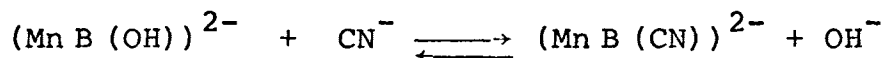
Una vez formado el compuesto heptacoordinado de manganeso divalente, se oxida éste con bismutato sódico:



Ya formado el complejo de Mn(III) se agrega un exceso de ión cianuro, cuya reacción de hidrólisis favorece el desplazamiento del equilibrio ácido-base del complejo -- complexónico de Mn(III)



y el anión divalente reacciona con el cianuro

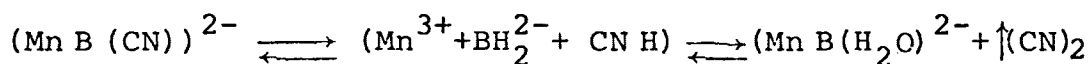


Por último se agrega el tampón de pH 4, al que el complejo adquiere su máxima absorbancia.

La introducción del ión cianuro en la molécula compleja del manganeso(III) le confiere a la nueva estructura una mayor estabilidad. Esto es debido a la gran

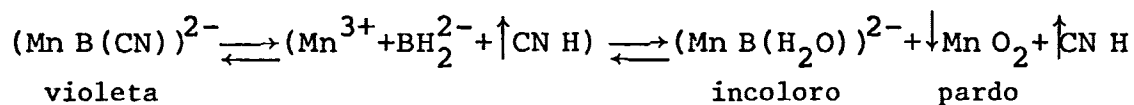
densidad electrónica en los orbitales d del manganeso y es de suponer que el CN^- acepte electrones de esos orbitales en sus orbitales antienlazantes π^* , de mayor contenido energético que los T_{2g} procedentes del metal. Da como resultado la estabilización de estos últimos orbitales, con respecto a los E_g y a un aumento de Δ (mayor desdoblamiento entre los orbitales moleculares E_g (σ^*) y T_{2g} (π)) y por tanto, a una mayor frecuencia en las bandas del espectro visible (o menor longitud de onda) que en el complejo binario considerado ($\lambda_{\text{binario}} = 500 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{ternario}} = 490 \text{ nm}$). El aumento de color del complejo debe ser achacado a las intensas bandas de transferencia de carga, por transiciones, $\underline{d} \longrightarrow \pi^*$.

Estos complejos ternarios, aunque más estables que los binarios, tienen una vida media muy corta debido al equilibrio de disociación:



El ión mangánico, fuertemente oxidante, inestable en solución acuosa, oxida al ligando más reductor, CH^- ó ácido cianhídrico, CN H , a cianógeno, $(\text{CN})_2$. Compite con esta reacción redox la de dismutación del manga-

neso(III) :



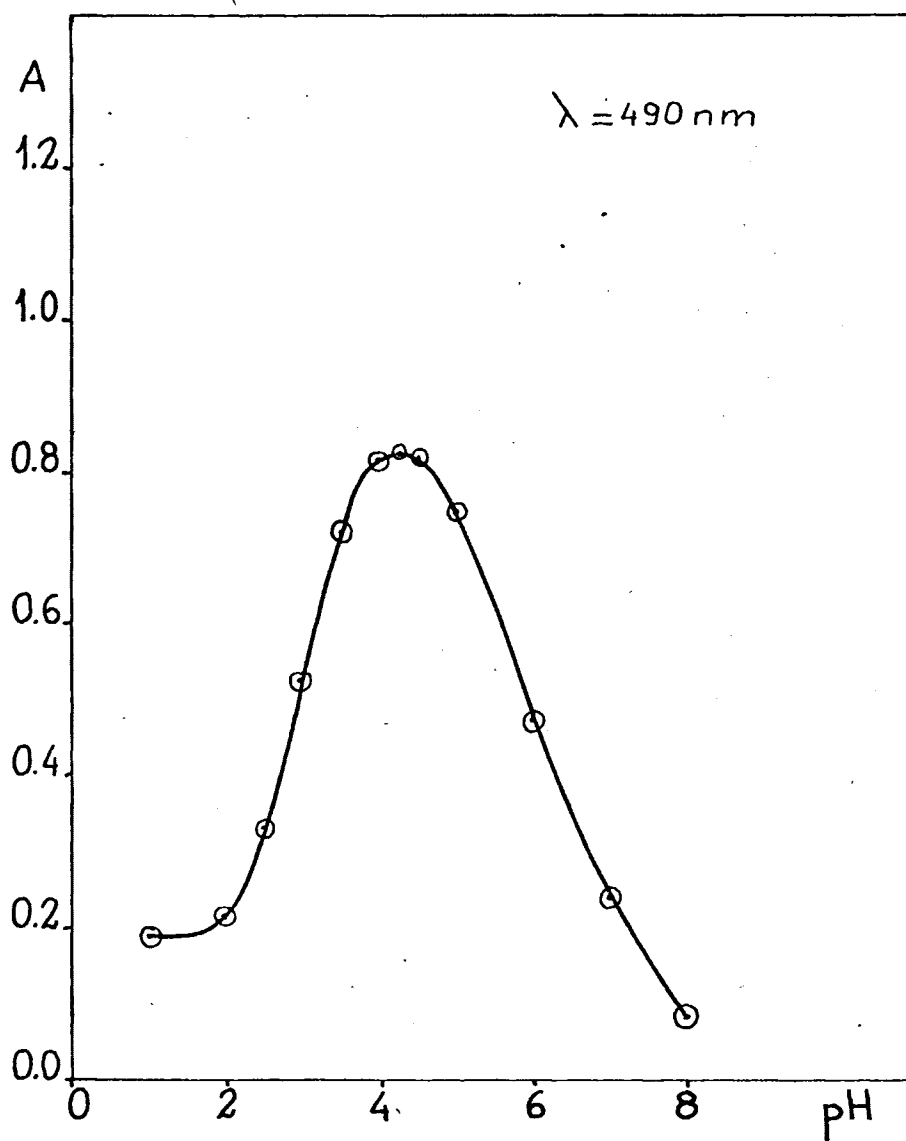
Por esto, cuando comienza la descomposición del complejo, se observa la formación de un precipitado pardo oscuro, a la par que una decoloración de la solución.

A) INFLUENCIA DEL pH

La influencia que ejerce el pH sobre la formación y estabilidad del complejo ternario se muestra en la Fig. 26, en la que se observa una zona de máxima -- absorbancia, que corresponde a la zona de pH comprendida entre 4 y 4,5, con un rápido decrecimiento del valor de A a pH superiores, debido a la descomposición del -- compuesto formado.

Interpretación de los resultados

En la Fig. 26 se observa a pH 1 el comienzo de



INFLUENCIA DEL pH

FIG 26

formación de un complejo, de absorbancia 0,19, después de estar 10 minutos en contacto las soluciones de Mn(II), BDTA y CN K, con 0,1 g de BiO_3Na , que debe corresponder a la formación del complejo binario Mn(III)-BDTA (ver Fig. 8). A $\text{pH} > 2$ la absorbancia crece bruscamente hasta alcanzar un valor 0,82 a $\text{pH} 4,3$ que parece ser el óptimo de formación del compuesto ternario. A $\text{pH} > 4,5$ la absorbancia decrece bruscamente, como consecuencia de la descomposición del complejo (aparición de un precipitado pardo, seguramente de MnO_2).

Las reacciones correspondientes a cada una de estas zonas han sido ya explicadas convenientemente en el apartado anterior.

Conclusiones

De lo expuesto anteriormente se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A $\text{pH} < 2$ sólo existe el complejo binario $(\text{Mn(III)-BDTA})^-$.

- El pH óptimo de formación del compuesto ternario es 4,3.

- A pH > 5 el complejo ternario se descompone, tanto más rápidamente, cuanto mayor el pH.

B) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO

Se ha estudiado la estequiometría del complejo formado a pH 4,3 y $\lambda = 490$ nm, oxidando el Mn(II) con 0,1 g de BiO_3Na y tamponando con solución reguladora de ácido acético/acetato sódico, por los métodos de la fracción molar y variaciones continuas.

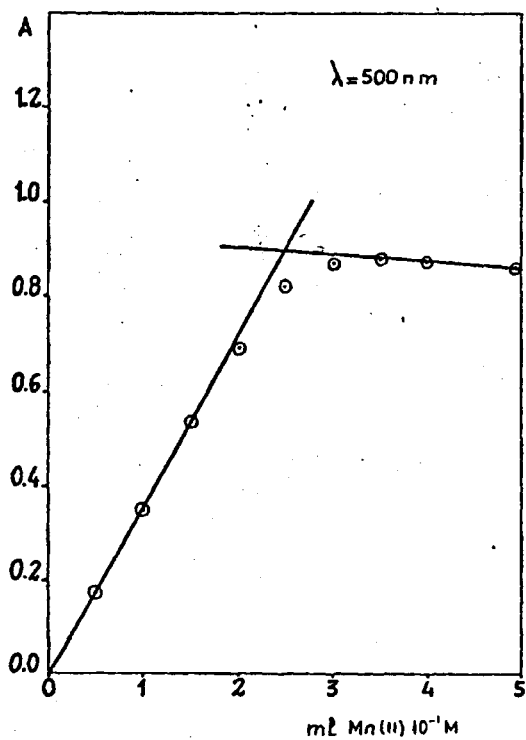
Como se trata de un complejo, que suponemos ternario, se han obtenido las gráficas binarias correspondientes, manteniendo una o dos especies reaccionantes -- constantes, según el método seguido.

Método de la fracción molar.- Para la aplicación de este método se ha mantenido constante, como solución reactivo, y blanco espectrofotométrico dos de las sustancias reaccionantes y se han obtenido las lecturas de las absorbancias resultantes de la adición creciente de la tercera especie. Así se han realizado tres curvas correspondientes a la representación de $A = f(d C_{Mn})$ para C_{BDTA} y $C_{CN K}$ constantes (Fig. 27 a); $A = f(d C_{BDTA})$ para C_{Mn} y $C_{CN K}$ constantes (Fig. 27 b) y $A = f(d C_{CN K})$ para C_{Mn} y C_{BDTA} constantes (Fig. 27 c). De las tres curvas se ha deducido la formación de un único complejo $Mn(III)/BDTA/CN K = 1/1/1$, de absorptividad molar $\epsilon = 82 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$

Interpretación de los resultados

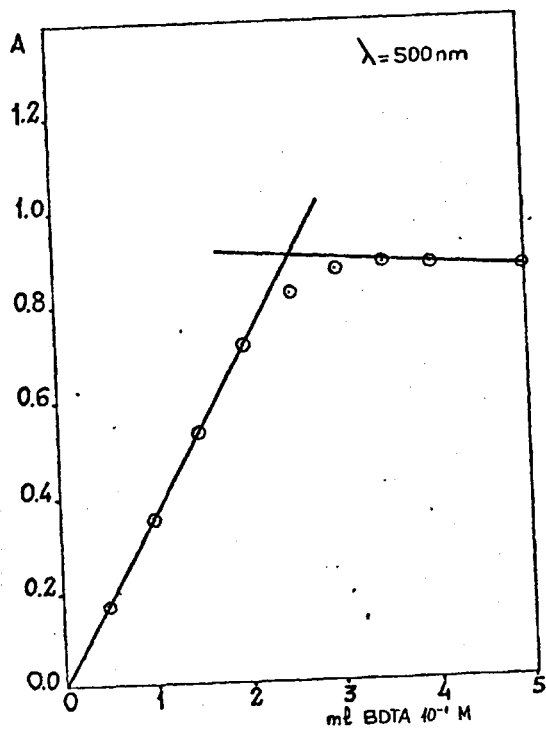
A la vista de los resultados de la Fig. 27 a, b y c se llega a la conclusión de la formación de un complejo $(Mn B (CN))^{2-}$.

La estequiometría en los tres casos es exactamente 1:1:1, debido a que las impurezas que acompañan



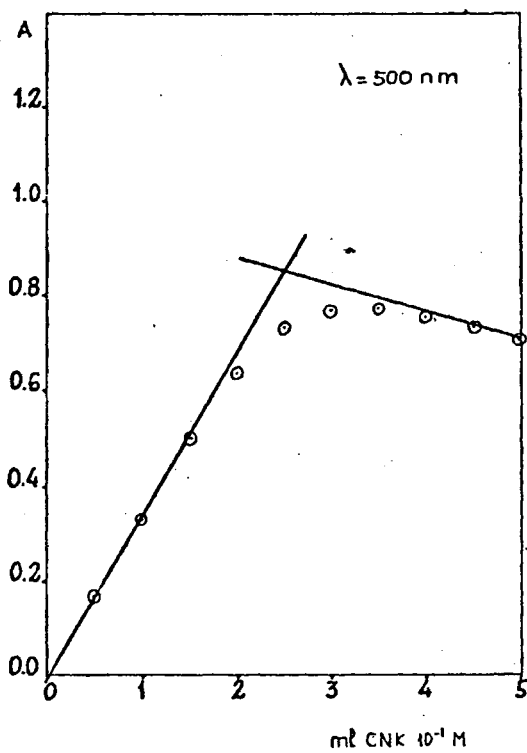
METODO DE LA FRACCION MOLAR

FIG 27-A



METODO DE LA FRACCION MOLAR

FIG 27-B



METODO DE LA FRACCION MOLAR

FIG 27-C

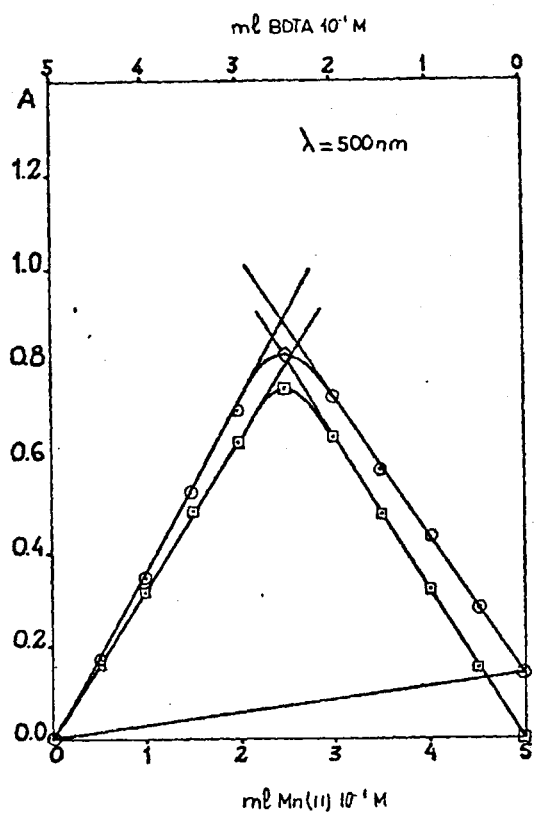
al BDTA se compensan con el exceso del otro ligando (CN K).

Se observa, a partir del punto de equivalencia un decrecimiento de la absorbancia, menos acusado en las Fig. 27 a y b que en la Fig. 27 c, debido a la reacción redox entre el Mn(III), procedente de la disociación y el exceso de cianuro.

Las absorbancias reales para el punto de equivalencia en la Fig. 27 c, son inferiores a las de las -- otras dos representaciones, sin duda, a causa de la reacción competitiva de hidrólisis del ión cianuro.

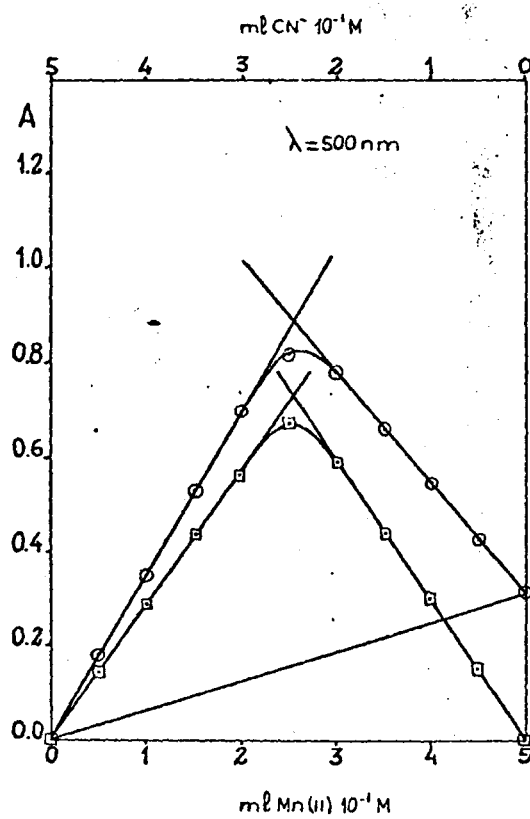
Método de las variaciones continuas..- Se han llevado a cabo las medidas espectrofotométricas correspondientes a este método, manteniendo constante la concentración de una de las especies reaccionantes y la suma de moles de las otras dos. Así se han obtenido dos -- gráficas (Fig. 28 a y b).

La tercera no se ha realizado por ser una combinación de las otras dos y disponer ya de los suficientes datos para dictaminar la composición del complejo ternario formado.



METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

FIG 28-A



METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

FIG 28-B

De la observación de ambas Figuras se llega a la conclusión de la formación de un complejo ternario de composición molar $\text{Mn(III)}/\text{BDTA}/\text{CN}^- = 1/1/1$.

Interpretación de los resultados

Ambas gráficas (Fig. 28 a y b) constan de dos curvas, una superior, o real y otra inferior, corregida. Como siempre, a partir de esta última se ha calculado el grado de disociación, α y la constantes de disociación aparente.

Fig. 28 a. Esta gráfica se ha llevado a cabo - manteniendo constante la concentración de ión cianuro ($5 \text{ ml } 10^{-1} \text{ M}$, en 25 ml de dilución final) y la cantidad de bismutato sódico ($0,1 \text{ g}$). La suma total de moles de manganeso y BDTA ha sido $5 \times 10^{-1} \text{ M}$, diluído a 25 ml . (El orden de adición de reactivos ya quedó establecido al inicio de este Capítulo).

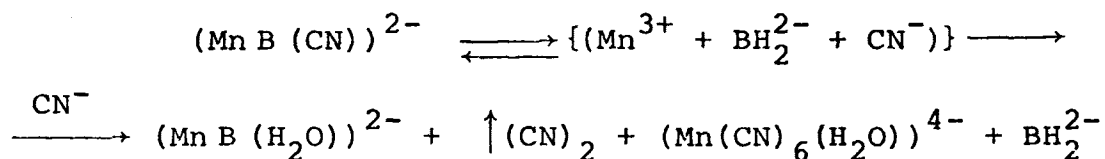
La concentración C_0 del complejo, tiene una absorbancia $A_1 = 0,80$, si no estuviera disociado. Cuando se disocia su absorbancia es $0,74$, luego α tiene un

valor:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,80 - 0,74}{0,80} = 7,5\%$$

Cálculo de la constante de disociación aparente.

En solución debe existir el equilibrio:



El cálculo de la constante se hará a partir del equilibrio entre llaves, inestable, porque son los productos de la disociación, sin tener en cuenta reacciones secundarias, cuyos productos no se han identificado.

C_0 , concentración de complejo sin disociar:

$$2,5 \times 10^{-1} \times \frac{1}{25} = 10^{-2} \text{ M.}$$

$C_0(1-\alpha)$, concentración del complejo, después - de la disociación: $7,5 \times 10^{-4} \text{ M.}$

$$K_d = \frac{C_0^3 \alpha^3}{C_0(1-\alpha)} = \frac{4,14 \times 10^{-10}}{9,2 \times 10^{-3}} = 4,5 \times 10^{-8}$$

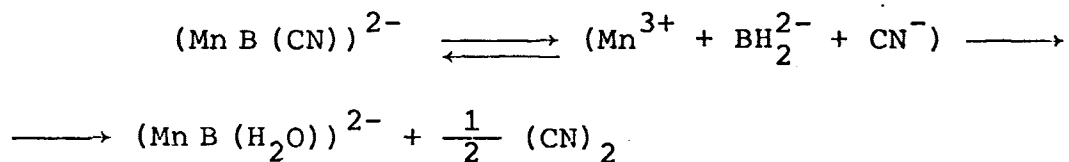
$$\text{pK} = 7,4$$

Fig. 27 b. En esta gráfica se ha mantenido constante la concentración de BDTA (25×10^{-1} M, diluidos a 25 ml) y la suma de moles de manganeso y cianuro (5×10^{-1} M, diluidos a 25 ml).

$$\begin{aligned} \text{Cálculo de } \alpha: \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 &= \frac{0,73 - 0,67}{0,73} \times 100 = \\ &= 8,2\% \end{aligned}$$

Cálculo de la constante de disociación aparente.

El equilibrio en el punto de equivalencia en este caso, tiene lugar sin la presencia de un exceso de cianuro, por lo que en la reacción secundaria no debe aparecer complejo cianurado de manganeso divalente



C_0 , tiene el mismo valor que antes: 10^{-2} M.

$$C_0(1-\alpha) = 10^{-2}(1-0,08) = 9,2 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

$$C_0 \alpha = 10^{-2} \times 8,2 \times 10^{-2} \text{ M} = 8,2 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

$$K = \frac{C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = 6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pK} = 7,2$$

C) CONCLUSIONES

A través de todo lo expuesto se han llegado a las siguientes conclusiones:

- Formación de un complejo de estequiometría $\text{Mn(III)}/\text{BDTA}/\text{CN}^- = 1/1/1$: $(\text{Mn B (CN)})^{2-}$
- Este complejo se disocia el 8%, aproximadamente.
- Su pK tiene un valor 7,3.
- La absortividad molar tiene un valor $82 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$.

III. 3. 6. COBALTO(II)

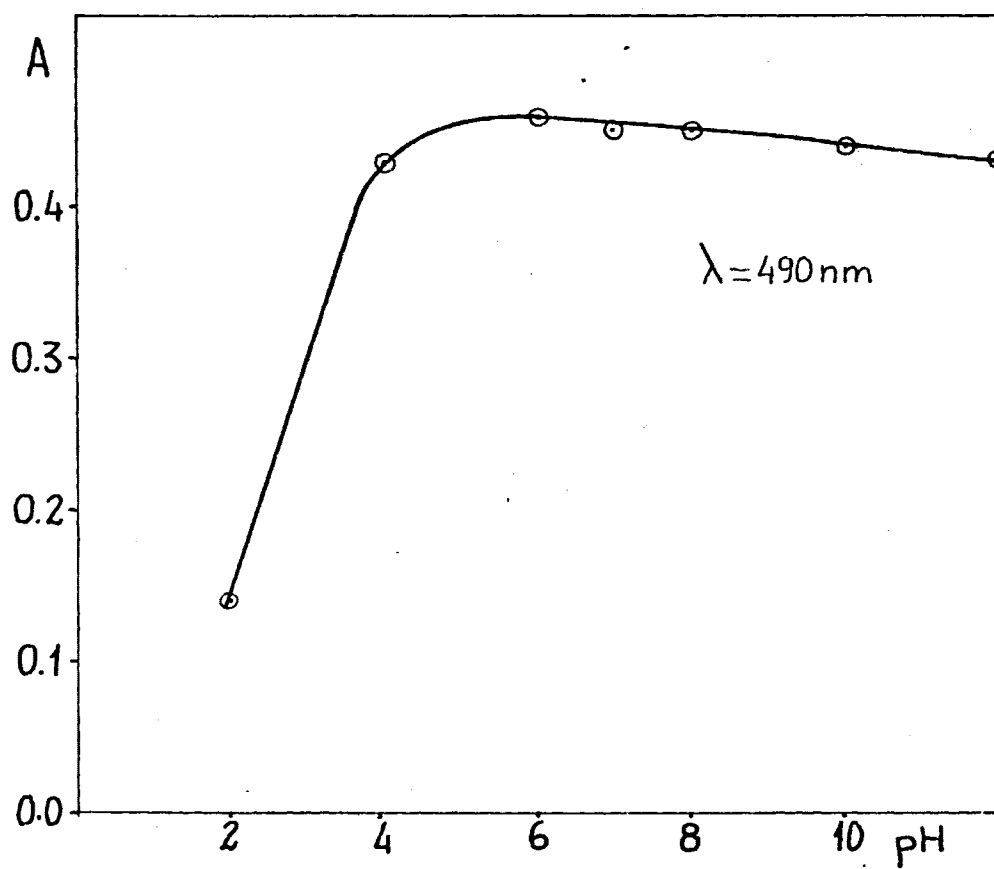
De configuración electrónica d^7 , forma complejos de tipo octaédrico con ligandos hexadentados, en los que cinco de los electrones $3d$ están situados en los orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) y los otros dos en los orbitales e_g (uno en cada uno de los orbitales d_{x^2} y d_{z^2}). Aunque los electrones en los orbitales e_g tienden a la formación de enlace muy débiles entre el metal y los ligandos, este tipo de complejos de cobalto(II) suelen aproximarse a una estructura de octaedros regulares.

Sin embargo el cobalto(II) suele formar también complejos muy estables tetraédricos con ligandos mono-bi- e incluso tetradentados (uniéndose en este caso a dos -- grupos aniónicos cargados y dos grupos sin carga). Esto es debido, en parte, al hecho de que la energía de estabilización del campo de los ligandos en los sistemas -- electrónicos d^7 para un ligando de campo débil no difiere mucho entre la configuración tetraédrica ($1,2 \Delta$) y la octaédrica ($0,8 \Delta$). Si se le asigna a Δ en el -- complejo tetraédrico el valor cuatro novenos del de Δ en el complejo octaédrico, esta suposición nos conduce

a considerar a este último tipo de configuración con una energía de estabilización del campo de los ligandos ligeramente mayor (23). Sin embargo, esta diferencia no es suficiente para definir la tendencia de formación de -- complejos hacia una estructura u otra. GILL y NYHOLM(11) sugieren que el criterio seguido habitualmente de asignar estructura tetraédrica a los complejos azules de Co(II) y octaédrica a los rosa o violeta no es muy digno de confianza y dan como más clara discriminación el que la intensidad de las bandas de absorción de los espectros de los complejos tetraédricos son unas cien veces más intensas que en los octaédricos.

A) INFLUENCIA DEL pH

El efecto que la variación del pH tiene sobre la formación del complejo Co(II)-BDTA a 490 nm se muestra en la Fig. 29 observándose un máximo valor de la absorbancia para pH 6, pero no existen diferencias notables entre las obtenidas desde pH 5 a 12, que es el último que se ha considerado.



INFLUENCIA DEL pH

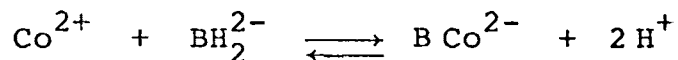
FIG 29

Interpretación de los resultados

A la vista del diagrama logarítmico del BDTA (Fig. 1), se puede interpretar que la especie iónica que da reacción más fácilmente con Co(II) es BH_2^{2-} (desde pH 4,5 a 8 la absorbancia del complejo es prácticamente constante (Fig. 29), aunque también reacciona con BH^{3-} y B^{4-} .

Si consideramos la especie bajo la cual reacciona el ión Co(II) a los diversos pH (véase Fig. 30) se observa que, hasta pH 7,6 la especie predominante, en solución, es el ión Co^{2+} . A partir de este pH comienza la precipitación del Co(OH)_2 , coexistiendo con el precipitado Co^{2+} hasta pH 9, Co OH^+ hasta pH 10,6 y Co(OH)_2 soluble hasta pH 12,7, como especies predominantes.

Teniendo en cuenta estos hechos, la reacción a pH 6 se puede escribir como:



A pH 10 el hidróxido de cobalto(II) se disuelve en BDTA para dar el complejo rosa violáceo intenso

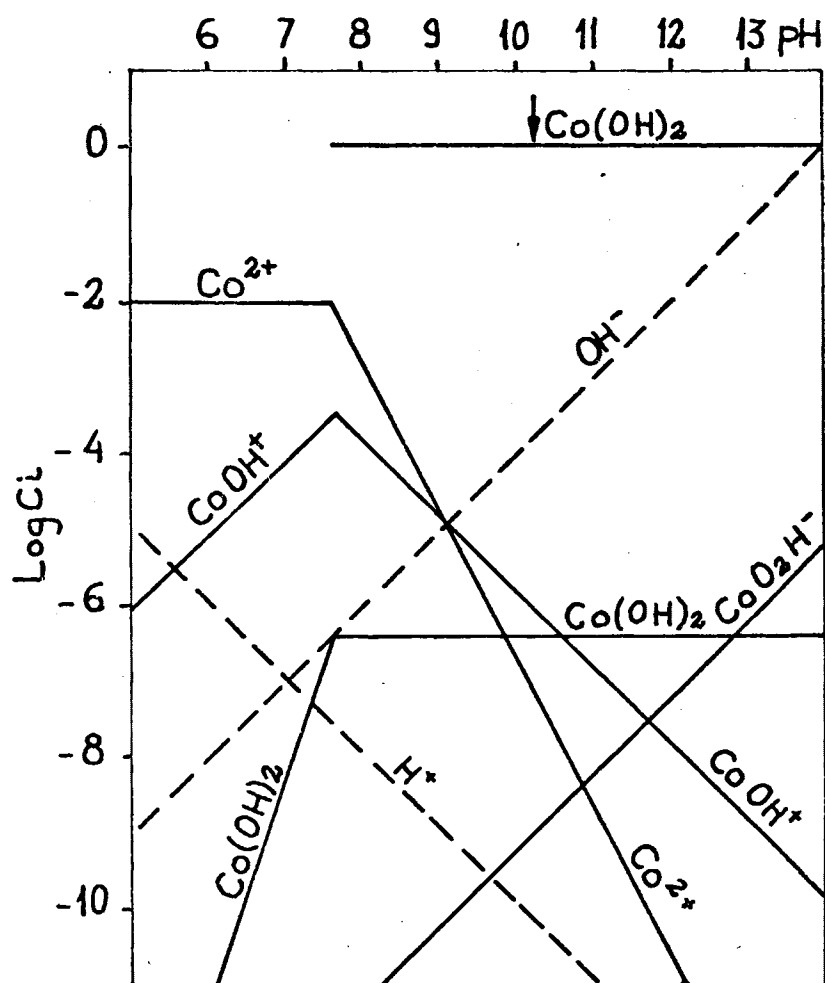
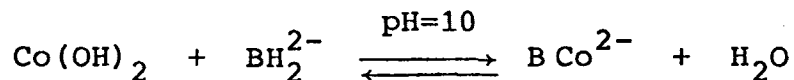


DIAGRAMA $\text{Log Ci} = f(\text{pH})$ para COBALTO (II)



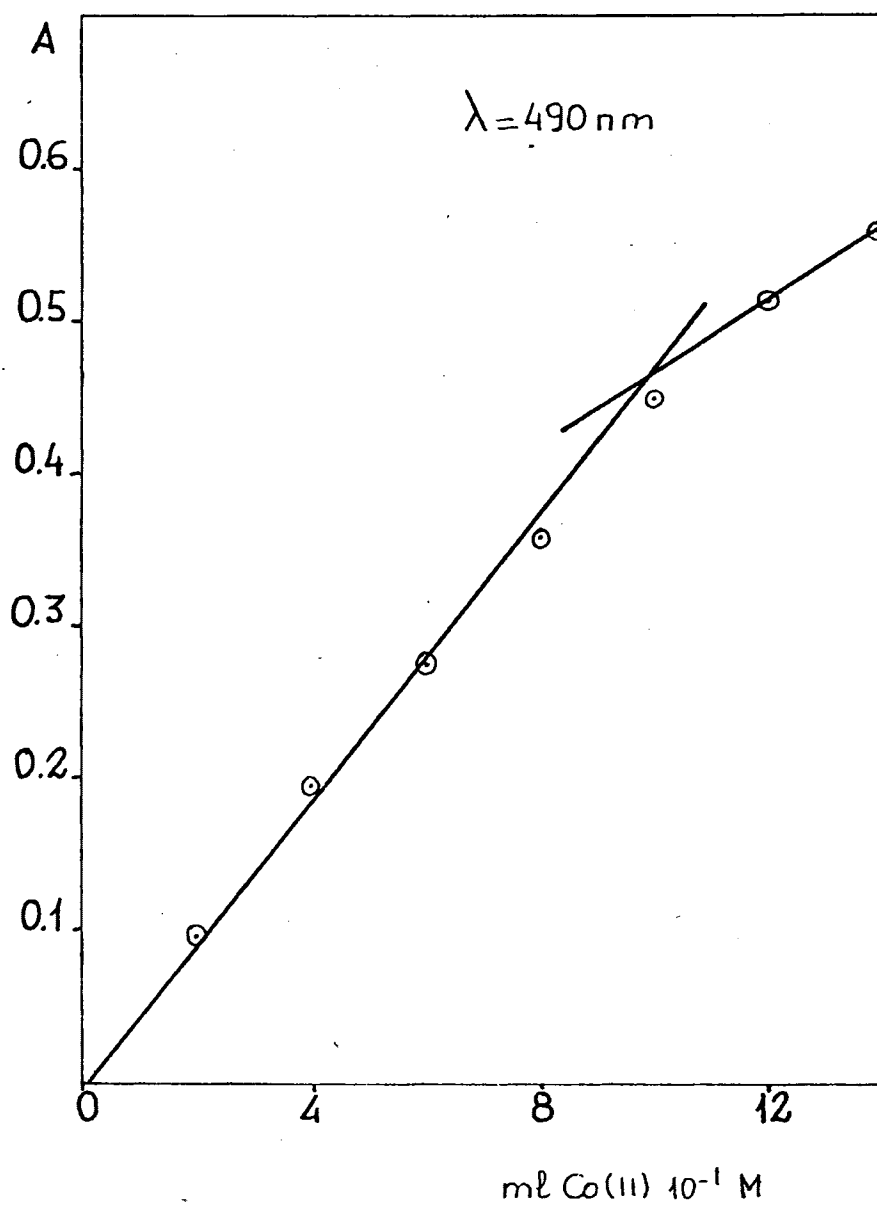
B) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO

Se ha estudiado el complejo formado por los métodos de la fracción molar y variaciones continuas a pH 6 y 490 nm, que a continuación se detallan.

Método de la fracción molar..- Los resultados de las experiencias llevadas a cabo se muestran en la Fig. 31, en la que se observa la formación de un único complejo, de estequiometría $M/L = 1/1$, en las condiciones experimentales, ya expuestas.

Interpretación de los resultados

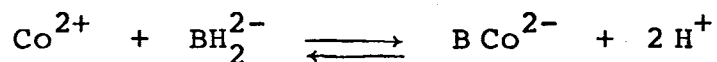
Los resultados obtenidos, mostrados en la Fig. 31 dan prueba inequívoca de la formación de un único - complejo de estequiometría $M/L = 1/1$ (para una pureza



METODO DE LA FRACCION MOLAR

FIG 31

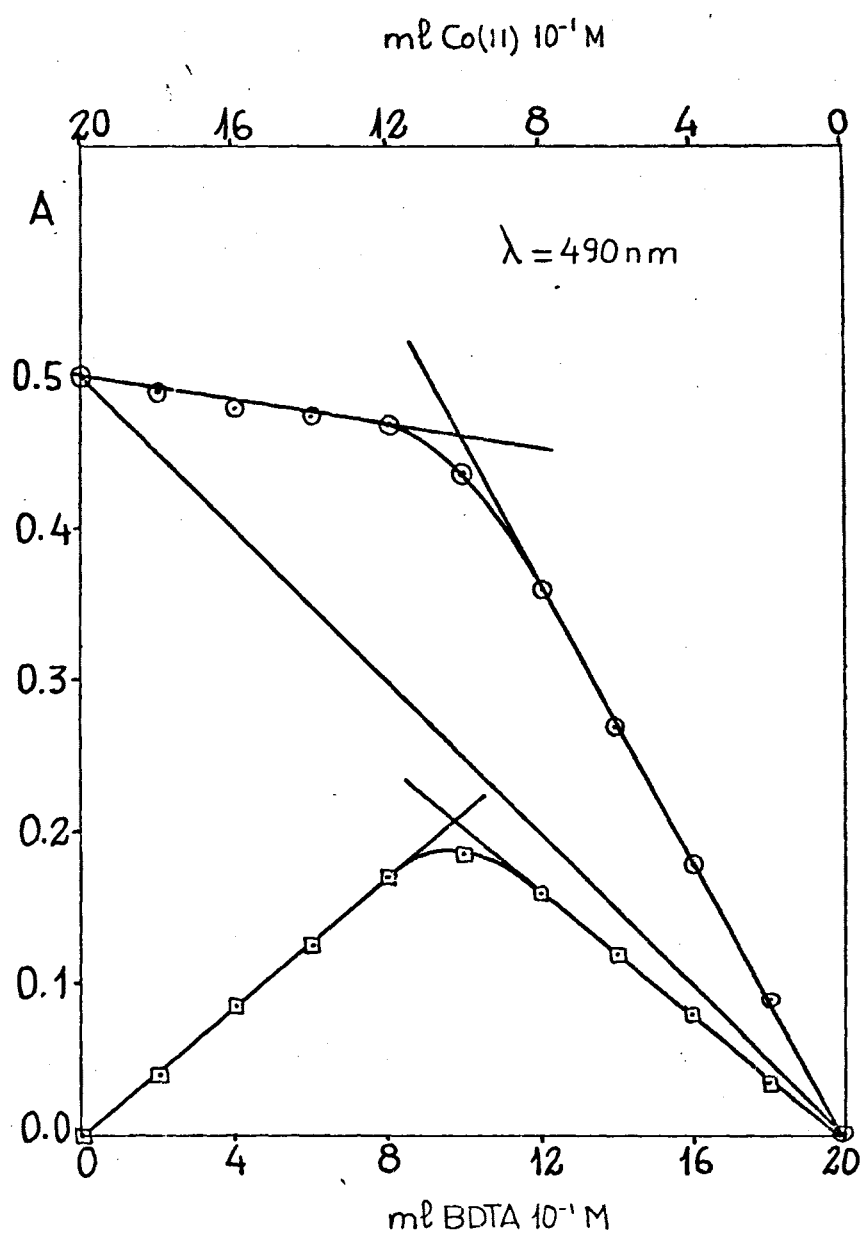
del reactivo empleado del 96%, según la gráfica). Luego la reacción se puede escribir:



La pendiente del primer tramo recto, correspondiente a la formación creciente del complejo B Co^{2-} , tiene un valor, dado por la absorptividad molar, ϵ de $14 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$.

La segunda recta, de pendiente más suave, corresponde al exceso creciente de Co(II) añadido. La absorptividad molar de esta segunda recta es la del ión $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$, $\epsilon = 8 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$.

Método de las variaciones continuas..- Las experiencias realizadas, correspondientes a este método se muestran en la Fig. 32 y dan inequívoca evidencia de la formación de un sólo complejo de estequiometría $\text{M/L} = 1/1$, en las condiciones prefijadas de trabajo, es decir, pH 6 y $\lambda = 490 \text{ nm}$.



METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

FIG 32

Interpretación de los resultados

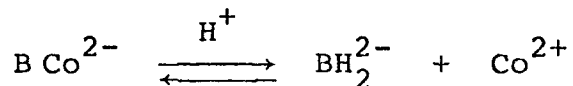
La Fig. 32 consta de dos curvas, una superior o real y otra inferior, o curva corregida, obtenida mediante un traslado de ejes, que es la que se emplea para cálculos más exactos de estequiometría, grado de disociación y constante de disociación aparente.

El punto de corte de las dos rectas, extrapoladas, tiene lugar, en ambos casos, para una estequiometría $M/L = 1/1$.

La absorbancia, en el punto de corte de las dos rectas extrapoladas en la curva corregida, tiene un valor A_1 de 0,210, perteneciente al complejo si no estuviera disociado. Al complejo disociado le corresponde una absorbancia $A_2 = 0,190$, luego el grado de disociación, α , tiene un valor:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,210 - 0,190}{0,210} \times 100 = 9,5\%$$

La reacción de equilibrio del complejo, en disolución, a pH 6, viene dada por:



y la constante de disociación aparente:

$$K = \frac{(\text{BH}_2^{2-}) (\text{Co}^{2+})}{(\text{B Co}^{2-})}$$

La concentración inicial de complejo, antes de disociarse, tenía un valor $C_0 = 10 \times 10^{-1} \text{ M} \times \frac{1}{25} \text{ M} = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$.

La concentración del complejo, después de disociarse, será: $C_0(1-\alpha) = 4 \times 10^{-2} (1-0,1) = 3,6 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Las concentraciones de las especies iónicas, procedentes de la disociación, son iguales, entre sí, e iguales a $C_0 \alpha = 4 \times 10^{-2} \times 0,095 = 3,8 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Luego la constante tiene un valor:

$$K = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} = 4 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$$

$$\text{pK} = 3,4$$

C) CONCLUSIONES

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- Formación de un único complejo de estequiometría $M/L = 1/1: BCo^{2-}$.

- Su formación es independiente del pH a partir del valor pH 5.

- Se disocia un 9,5%.

- Tiene una estabilidad, dada por su pK, de 3,4

- Su absorptividad molar, ϵ , tiene un valor de $14 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$.

D) POSIBLE ESTRUCTURA DEL COMPLEJO FORMADO

El cobalto(II) reacciona con el BDTA, hexadentado, para dar complejos rosa-violáceos, que, según cri-

terio general, suelen ser octaédricos. Apoya este criterio, la baja intensidad de las bandas de absorción de su espectro ($\epsilon_{\lambda_{1\max.}} = 14 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$), ya que, si fuera tetraédrica esta configuración, a la posible octaédrica le correspondería a la intensidad de banda máxima un valor aproximado de $\epsilon' = 0,14$ (11), inferior a la del ión hidratado ($\epsilon'' = 8$).

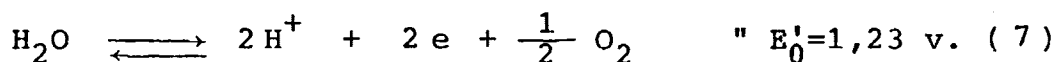
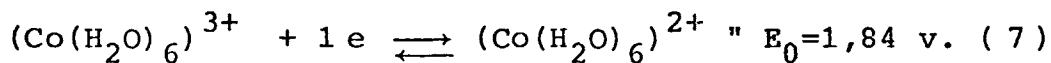
Luego nos inclinamos por una estereoquímica en octaedros casi regulares, de disposición análoga a la expuesta en la Fig. 13 para el Cu(II).

III. 3. 6. COBALTO(III)

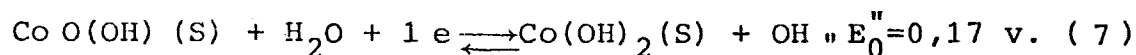
Tiene una configuración electrónica d^6 . Forma complejos de estereoquímica octaédricos, diamagnéticos, con los orbitales t_{2g} llenos y los e_g vacíos.

El Co(III) muestra una especial afinidad por los ligandos con átomos de nitrógeno, como donadores electrónicos, así como por los grupos carbonilo.

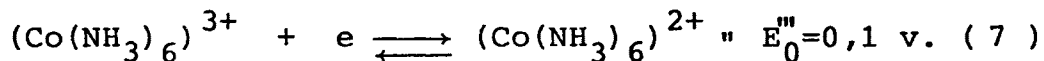
El ión $(Co(H_2O)_6)^{3+}$ es inestable, dado su -- alto potencial normal redox, en soluciones acuosas, pues oxidaría al agua:



Sin embargo a pH alcalino, su potencial normal disminuye bastante, con lo que es fácil su obtención en este medio:



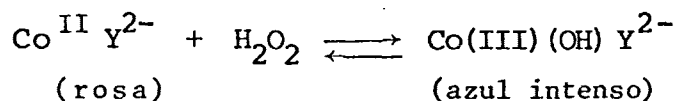
y su estabilización mediante complejamiento:



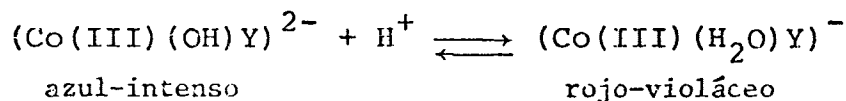
A) INFLUENCIA DEL pH

No se ha obtenido la curva experimental. Las experiencias llevadas a cabo han sido realizadas a pH 9,5 que es el recomendado por la literatura (25) para la obtención del complejo de Co(III) con AEDT.

FLASCHKA y SCHWARZENBACH (34) obtienen complejos complexónicos de Co(III), en medio alcalino, por oxidación del Co(II) con peróxido de hidrógeno. Así forman un complejo, azul oscuro, de fórmula:



Este complejo puede tomar un protón para dar otro -- complejo violeta en equilibrio ácido-base con el anterior:



El complejo rojo-violáceo pierde agua si se deja en ese medio cierto tiempo, para dar el anión $(\text{Co(III)Y})^-$ violeta-rojizo, hexacoordinado, más estable que el anterior, heptacoordinado, que ya no es susceptible de transformarse en el hidroxocompuesto, como no sea en soluciones fuertemente alcalinas y muy lentamente. Todos los complejos de Co(III) son cinéticamente muy -- inertes, siendo estables incluso en medios fuertemente -- ácidos.

Estas reacciones sugeridas por estos autores -- han sido comprobadas en nuestro caso, pero se ha hecho uso para las medidas espectrofotométricas del hidroxocomplejo, azul marino, que muestra una banda de absorción muy intensa a 540 nm ($A = 1,2$, $\epsilon = 125 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$).

B) ESTEQUIOMETRIA DEL HIDROXOCOMPUESTO FORMADO

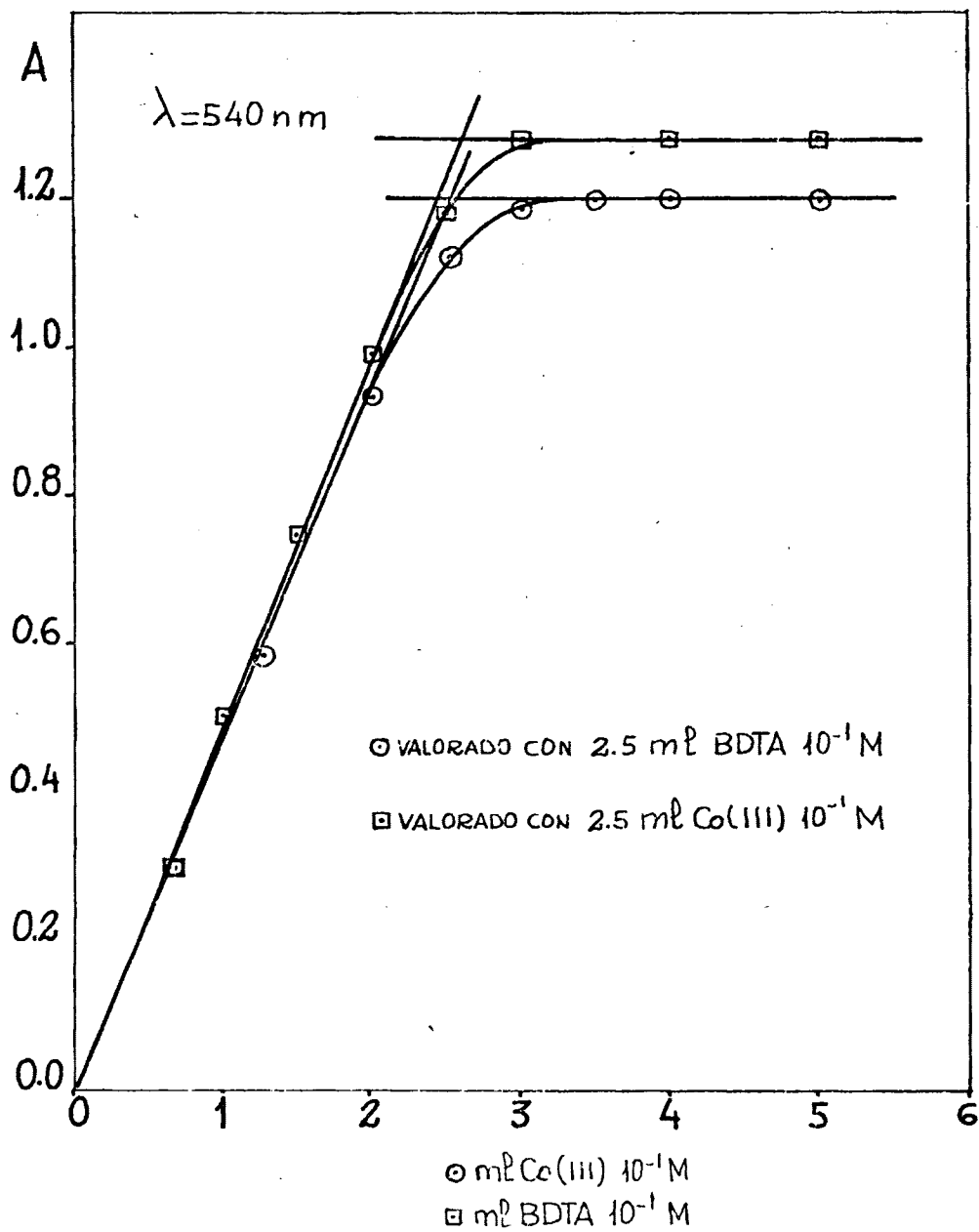
Se han realizado las medidas a 540 nm y pH 9,5 (regulado con $\text{ClNH}_4/\text{NH}_4\text{OH}$) y se ha comprobado su este

quiometría por los métodos de la fracción molar y las variaciones continuas.

Método de la fracción molar.- Se han realizado dos experiencias, como se muestra en la Fig. 33, una manteniendo constante la concentración de BDTA y variando la de Co (con lo que no se obtiene precipitado antes -- del punto de equivalencia) y viceversa: concentración -- constante de Co y variable de BDTA. El objeto de ambas experiencias ha sido comprobar lo más exactamente posible el punto de equivalencia, pues cuando existe un exceso de Co(III), éste precipita como Co(OH)_3 y es necesario filtrarlo por lana de vidrio para la realización de la medida espectrofotométrica; pero en esta operación se -- pueden cometer errores. Sin embargo, se ha llegado a la evidencia de formación de un complejo de estequiometría $M/L = 1/1$.

Interpretación de los resultados

En la Fig. 33 se observan dos curvas, formadas



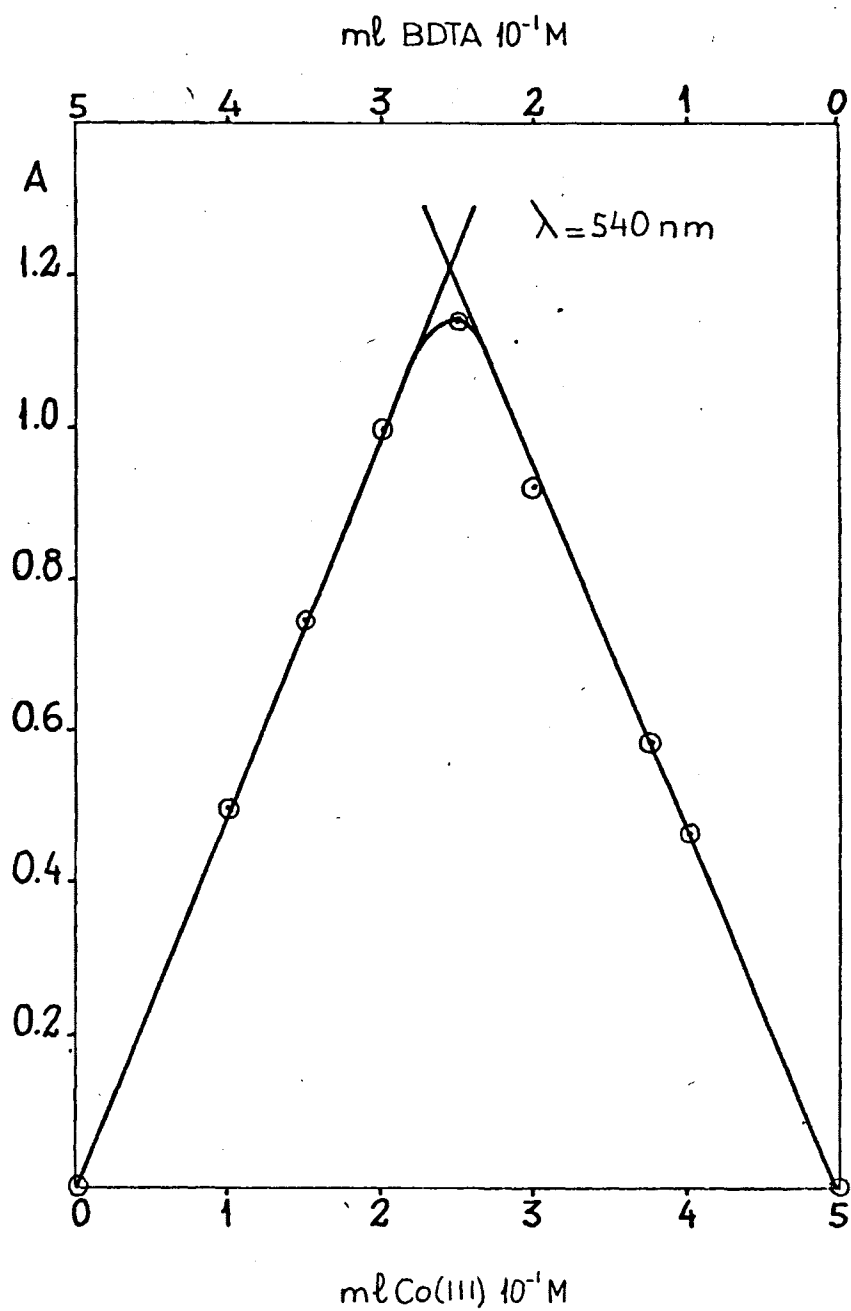
METODO DE LA FRACCION MOLAR

FIG 33

por dos rectas que se cortan, para una estequiometría $M/L = 1/1$. La primera recta, de ambas curvas, corresponde a la formación creciente de complejo. Las absorbancias del punto de corte son distintas, mayor en el caso de valoración del BDTA con $Co(III)$. Esto es lógico, puesto que el BDTA no es puro. Al agregar 5 ml de $Co(III)$ $10^{-1} M$ se ha de formar todo el complejo correspondiente a la concentración de catión puro, mientras que en el - segundo caso, el reactivo, de pureza $9,5 \pm 1\%$, formará menor cantidad absoluta de complejo (el 93,75% del primer caso, según cálculo por medio de sus absorbancias de saturación: $A_1=1,28$ y $A_2 = 1,20$).

La sensibilidad de la reacción, dada por su absorptividad molar, ϵ , es de $125 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times l$.

Método de las variaciones continuas.- Por este método, en las condiciones de trabajo ya mencionadas, se ha obtenido la evidencia de formación de un único complejo de estequiometría $M/L = 1/1$, según se muestra en la Fig. 34 .

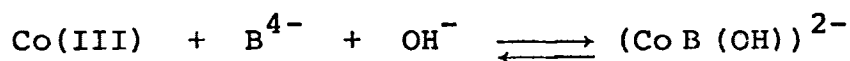


METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

FIG 34

Interpretación de los resultados

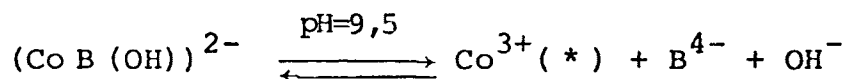
Según la Fig. 34 se obtiene un único complejo azul intenso de estequiometría $M/L = 1/1$, según la reacción (de acuerdo con SCHWARZENBACH y FLASCHKA):



El grado de disociación, α , lo calcularemos, -- como hemos venido haciendo, a partir del valor de la -- absorbancia del punto de corte de las rectas extrapoladas, $A_1 = 1,22$ (complejo sin disociar) y del valor correspondiente a la absorbancia en la curva $A_2 = 1,14$ (complejo disociado)

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{1,22 - 1,14}{1,22} \times 100 = 6,6\%$$

La reacción de disociación, en equilibrio, será:



* Estabilizado en solución por el --
tampón $\text{Cl NH}_4 / \text{NH}_4 \text{OH}$, como
 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$.

La concentración inicial de complejo, sin disociar C_0 tiene un valor de: $2,5 \times 10^{-1} \times \frac{1}{25} M = 10^{-2} M$.

La concentración de complejo disociado:

$$Co(1-\alpha) = 10^{-2}(1-0,07) M = 9,3 \times 10^{-3} M.$$

La concentración de las especies iónicas disociadas: $C_0 \alpha = 10^{-2} \times 6,6 \times 10^{-2} M = 6,6 \times 10^{-4} M$.

Luego el valor de la constante es:

$$K = \frac{(C_0^{3+}) (B^{4-}) (OH^-)}{((Co B(OH))^{2-})} = \frac{C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = 3 \times 10^{-8} \text{ moles/l}$$

$$pK = 7,5$$

C) CONCLUSIONES

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- Se forman varios complejos de estequiometría $M/L = 1/1$, dependiendo del pH.

- Complejo en medio ácido, rojo-violáceo:
 $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{B})^-$, que se transforma con el tiempo en violeta-rojizo: CoB^- .

- Complejo en medio alcalino ($\text{pH} = 9,5$)
 $(\text{Co}(\text{OH})\text{B})^{2-}$, azul intenso.

- Este último complejo se disocia un 6,6%.

- Su pK tiene un valor de 7,5.

- La absortividad molar del hidroxocompuesto a $\text{pH } 9,5$ y $\lambda = 540 \text{ nm}$ es $125 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$.

III. 3. 7. NIQUEL(II)

Tiene una configuración electrónica d^8 con los orbitales t_{2g} completos y los dos e_g semillenos, cuando forma complejos hexacoordinados, con estereoquímica octaédrica. Forma, con facilidad, complejos de este tipo con aminas, por sustitución de moléculas de agua en el ión octaédrico $(Ni(H_2O)_6)^{2+}$. Tales tipos de complejos de ligando mixto ($N \equiv$ y $O \equiv$) tienen color característico azul o púrpura, en contraste con el verde manzana del ión hexahidratado. Esta es la causa de los desplazamientos de las bandas de absorción, cuando las moléculas de agua coordinadas al $Ni(II)$ son reemplazadas por otros ligandos más robustos, desde el punto de vista de la serie espectroquímica (ver pág. 143). Es característico de los espectros de los complejos octaédricos de níquel(II) el que las absorptividades molares de sus bandas de máximo sean las más bajas (dentro de los complejos octaédricos de la primera serie de transición) comprendidas en el intervalo de valores de 1 a $10 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times l$.

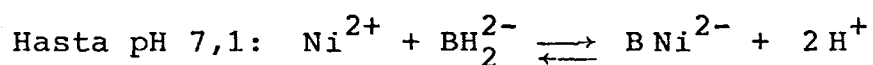
A) INFLUENCIA DEL pH

La influencia que ejerce el pH sobre la formación del complejo Ni(II)-BDTA, se muestra en la Fig. 35 en la que se observa una zona de pH óptima, comprendida entre pH 4 y 10 para decrecer inapreciablemente a pH 12.

Interpretación de los resultados

A la vista del diagrama logarítmico del BDTA (Fig. 1) y la Fig. 35 se observa que las especies reaccionantes de dicho compuesto son BH_2^{2-} , BH^{3-} y B^{4-} , siendo la primera la más reactiva.

Si consideramos las especies predominantes en solución del Ni(II) (Fig. 36) observamos que hasta pH 7,1 existe preferentemente Ni^{2+} , a partir de ese pH y hasta pH 12 coexisten con la forma precipitada $Ni(OH)_2$, Ni^{2+} , $NiOH^+$, $Ni(OH)_2$ soluble, luego la reacción que debe tener lugar será:



INFLUENCIA DEL pH

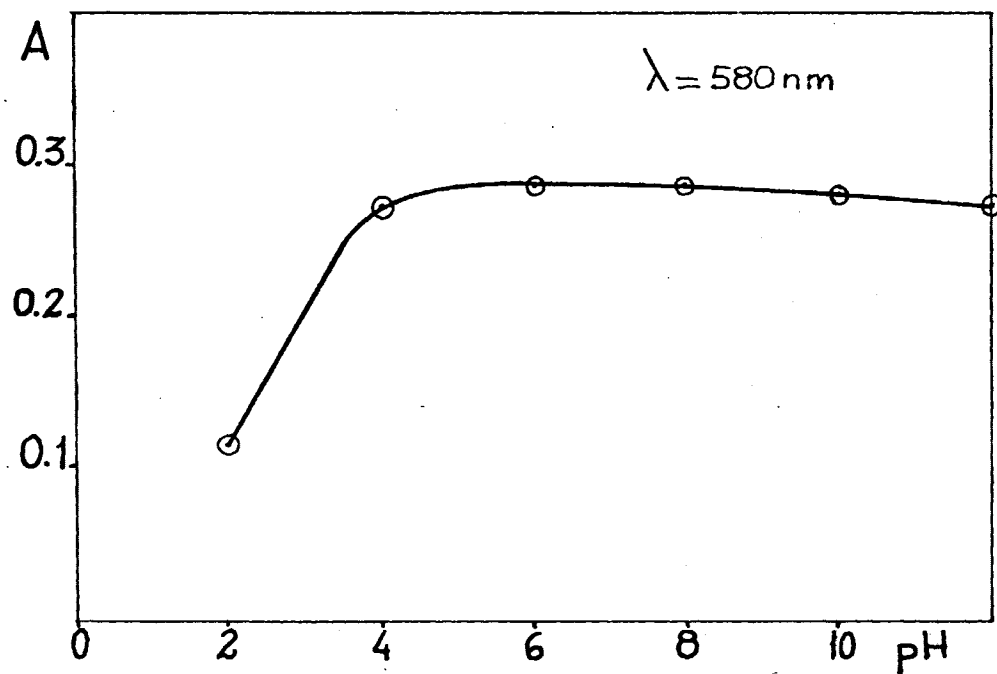


FIG 35

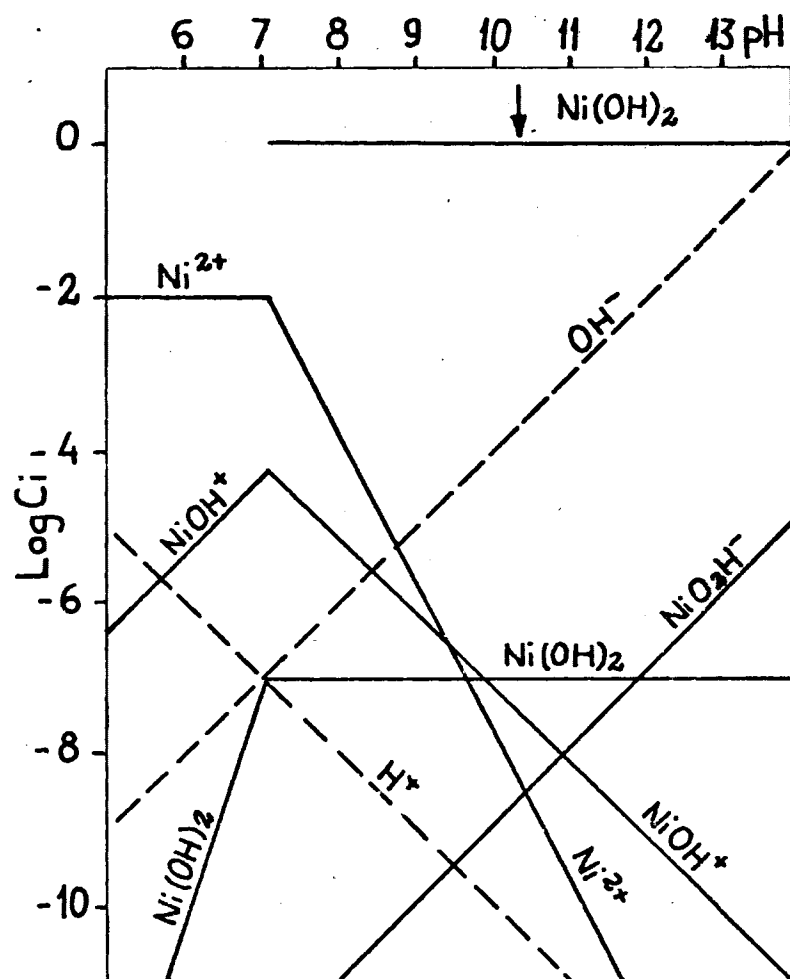
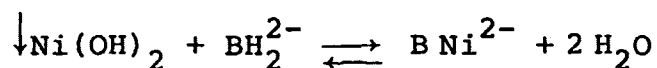


DIAGRAMA $\text{Log } C_i = f(\text{pH})$ para NIQUEL(II)

A $7,1 < \text{pH} < 9,068$:



A $9,068 < \text{pH}$: $\downarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{B}^{4-} \rightleftharpoons \text{BNi}^{2-} + 2 \text{OH}^-$

La Fig. 35 parece dar idea de formación de un sólo complejo, cuyo mecanismo de formación debe ser el ya expuesto. El pH escogido para el estudio espectrofotométrico es 6, en el que aún no precipita el Ni(II) y es el centro de la zona de predominancia de la especie BH_2^{2-} y la longitud de onda 580 nm.

B) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO

En las condiciones experimentales, indicadas - en el párrafo anterior, se han efectuado las medidas espectrofotométricas inherentes a los métodos clásicos para el estudio de la estequiometría de complejos: fracción molar y variaciones continuas.

Método de la fracción molar.- Los resultados de las experiencias realizadas para llevar a cabo este método se muestran en la Fig. 37 . En ella se observan dos rectas de distinta pendiente que se cortan en un punto, que corresponde a la estequiometría $M/L = 1/1$.

Interpretación de los resultados

En la Fig. 37 aparecen dos curvas con distinta pendiente. La primera corresponde a la formación creciente de complejo, de absorptividad molar $\epsilon = 8 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$. La segunda, de menor pendiente ($\epsilon = 2 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$), es debida al exceso de Ni(II) , cuya absorptividad molar coincide con la calculada anteriormente, por medio de su espectro de absorción (Fig. 7) a una longitud de onda de 580 nm.

El punto de corte de ambas rectas $M/L = 1$, dan evidencia, una vez más, del 96% de pureza del reactivo.

METODO DE LA FRACCION MOLAR

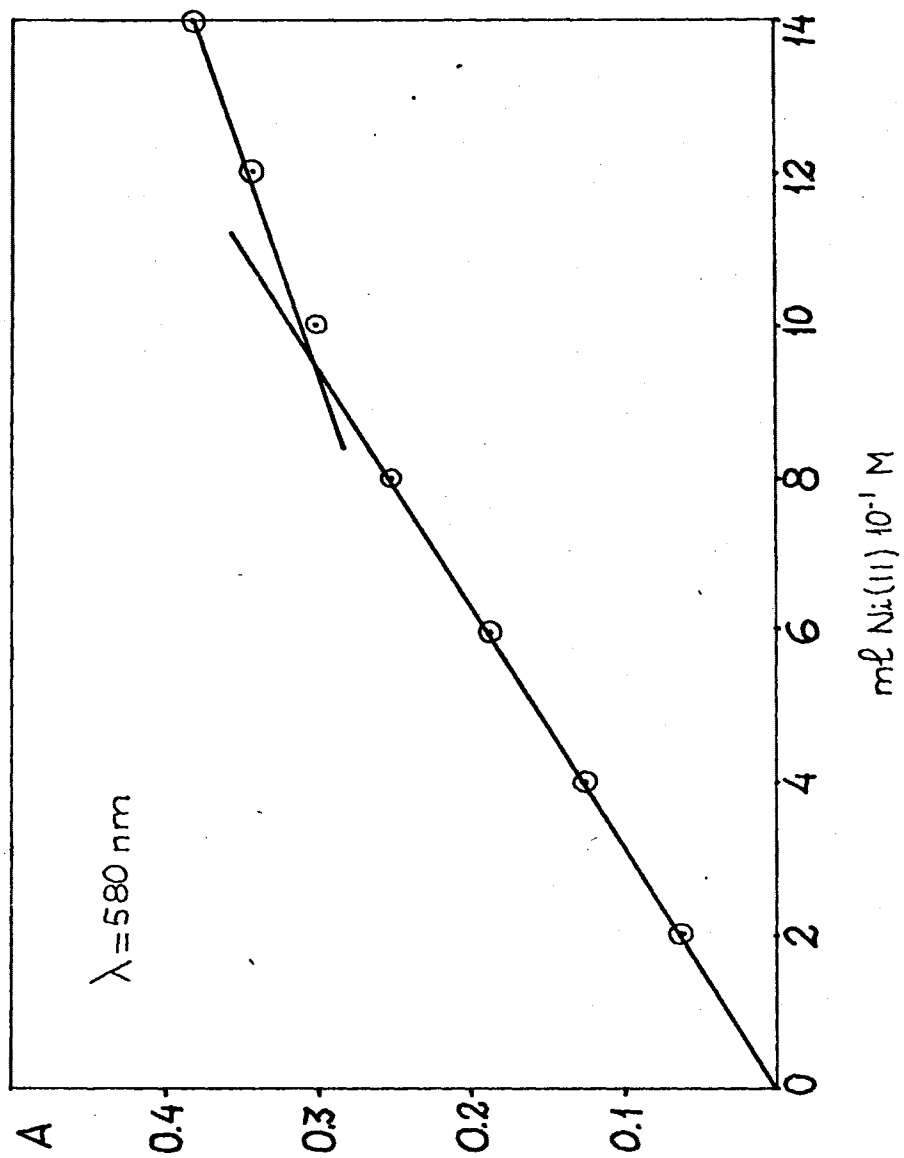


FIG 37

Método de las variaciones continuas.- Los resultados obtenidos mediante las experiencias realizadas a suma de moles metal-ligando constante, a pH 6 y longitud de onda de 580 nm se muestran en la Fig. 38. En ella se observa la formación de un único complejo, en esas condiciones de trabajo, de estequiometría $M/L = 1$.

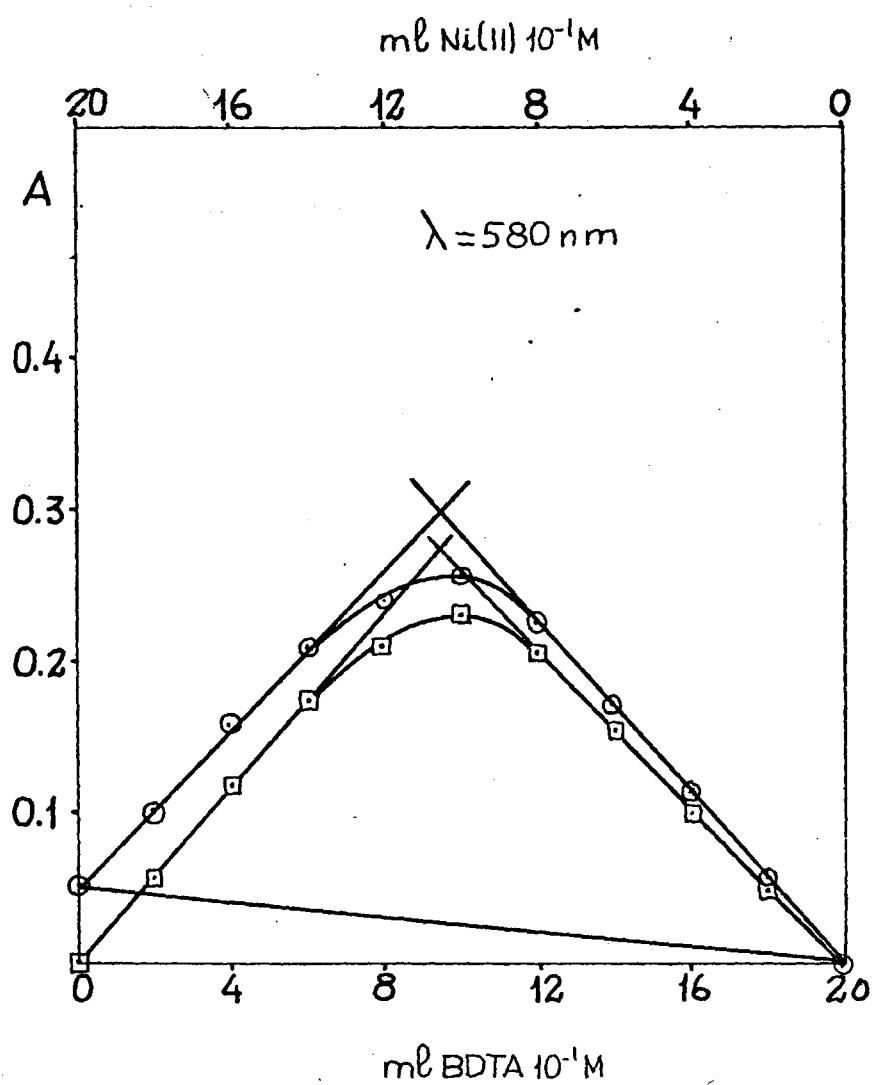
Interpretación de los resultados

En la Fig. 38 se observa la formación de un complejo de estequiometría $M/L = 1/1$ (supuesto L con una pureza del 94%, según datos de la Figura).

Aparecen dos curvas: una superior o real y otra inferior o corregida. A partir de esta última se realizarán los cálculos del grado de disociación y de la constante de disociación aparente.

Cálculos del grado de disociación A_1 , absorbancia del complejo, si no estuviera disociado, 0,275;
 A_2 , absorbancia del complejo disociado, 0,230:

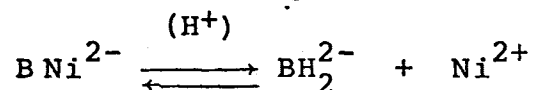
$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,275 - 0,230}{0,275} \times 100 = 16\%$$



METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

FIG 38

Consideremos el complejo formado, en solución acuosa, a pH = 6. Estará en equilibrio con sus iones, según la reacción:



La concentración de BNi^{2-} , si no estuviera disociado. C_0 tendría un valor: $10 \times 10^{-1} \times \frac{1}{25} \text{ M} = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$.

La concentración del complejo que queda, después de la disociación será:

$$C_0 (1-\alpha) \text{ M} = 4 \times 10^{-2} (1-0,16) \text{ M} = 3,4 \times 10^{-2} \text{ M}$$

La concentración de cada uno de los iones, en equilibrio con el complejo:

$$C_0 \alpha = 4 \times 10^{-2} \times 0,16 \text{ M} = 6,4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Luego el valor de K será:

$$K = \frac{(\text{BH}_2^{2-}) (\text{Ni}^{2+})}{(\text{BNi}^{2-})} = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ moles/l}$$

$$\text{pK} = 2,9$$

C) CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Formación de un sólo complejo de estequiometría $M/L = 1$, $B Ni^{2-}$.

- El pH óptimo de formación es la zona comprendida entre 6 y 10.

- Dicho complejo se disocia el 16%.

- Tiene, por tanto, una constante de disociación aparente dada por su $pK = 2,9$.

- La absortividad molar del complejo es $\epsilon = 8 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$.

D) POSIBLE ESTRUCTURA DEL COMPLEJO

La sustitución de las seis moléculas de agua - en el ión hidratado $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$, de estructura octaédrica, por un ligando hexadentado, como es el BDTA, da lugar a pensar en una estereoquímica semejante para el complejo BNi^{2-} . Apoya esta suposición el que el coeficiente de absorptividad molar para BNi^{2-} sea el menor obtenido en todos los complejos de la primera serie de transición con el reactivo considerado, pues es una ley general que sólo se cumple con los compuestos octaédricos de estos cationes.

TABLA III-6

Constantes de disociación de los complejos coloreados de
AEDT, APDT y BDTA para la especie XM^{2-}

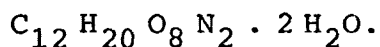
Ión	pK		
	AEDT	APDT	BDTA (*)
VO^{2+}	18,77 (25)	-	-
Cr^{3+}	23 (29)	-	3,2
Mn^{3+}	24,9 (13)	-	4,05
$Mn^{3+}-CN^{-}$	28,3 (40)*	7,3 *(41)	7,3
Fe^{3+}	25,1 (25)	-	-
$Fe^{3+}-CO_3^{2-}$	-	-	5,2
Co^{2+}	16,31 (25)	14,4 (15)	3,4
Co^{3+}	40,6 (15)	42,1 (15)	7,5
Ni^{2+}	18,62 (25)	14,2 (15)	2,9
Cu^{2+}	18,80 (25)	17,7 (15)	4,0

* Constantes aparentes

IV. CONCLUSIONES

A través de todo el trabajo anteriormente --
expuesto se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1.- Se ha obtenido un compuesto, cuya composición centesimal corresponde a la fórmula empírica:



2.- Esta composición ha sido confirmada por --
análisis termogravimétrico y cálculo de su equivalente
de neutralización, hallándose una pureza media del 97%.

3.- La estructura de la molécula orgánica corresponde a la del ácido 1,4-butilen-N,N,N',N'-tetraacético, comprobada por medio de sus espectros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

4.- El reactivo, BDTA, preparado como sal disódica, forma precipitados blancos con plata(I), plomo(II), mercurio(I y II), cadmio(II), circonio(IV), torio(IV) y lantano(III), con pD comprendidos entre 2,5 y 4,2.
Da lugar a un precipitado amarillo con U(VI), soluble en

caliente y en exceso de reactivo, cuyo pD es 2,5.

5.- Reduce el cerio(IV) a cerio(III), vanadio(V) a vanadio(IV) (pD = 2) y oro(III) a oro metálico (pD = 4,5). Estas reacciones se realizan mejor en caliente.

6.- Forma complejos incoloros con cerio(III), hierro(II), manganeso(II), calcio, estroncio, bario y magnesio.

7.- Forma complejos coloreados, en los que, en general, se intensifica el color propio del catión, con cobre(II), paladio(II), hierro(III), cromo(III), vanadio(IV), uranio(VI), níquel(II), cobalto(II y III) y manganeso(III).

8.- Da lugar a formación de complejos ternarios con hierro(III)-carbonato y manganeso(III)-cianuro.

9.- No es buen reactivo enmascarante, pues, generalmente, sólo inhibe reacciones de precipitación de hidróxidos.

10.- No reacciona (o al menos no se aprecia -- reacción) con talio(I), wolframio(VI), bismuto(III), arsénico(III y V), antimonio(III y V), estaño(II y IV), molibdeno(VI), selenio(IV), telurio(IV), aluminio y titanio(IV).

11.- Sólo se forman complejos netamente coloreados con los iones de la primera serie de transición.

12.- Todos los espectros de los complejos formados presentan bandas de transición electrónica d-d.

13.- Los complejos formados por Co(III) y -- Mn(III), así como los ternarios (Fe(III)-(CO₃²⁻)) y (Mn(III)-(CN⁻)), presentan también bandas de transferencia de carga.

14.- La banda de transferencia de carga del -- ión complejo (Co(III)-BDTA) aparece a longitudes de onda mayor que la correspondiente a (Mn(III)-BDTA), debido al mayor potencial normal en el Co(III).

$$(\lambda_{\text{Co(III)-BDTA}} = 540 \text{ nm} > \lambda_{\text{Mn(III)-BDTA}} = 500 \text{ nm})$$

$$E_{0\text{Co(III)}} = 1,84 \text{ v.} > E_{0\text{Mn(III)}} = 1,54 \text{ v.}$$

15.- Las longitudes de onda del máximo de absorción de los complejos son inferiores a las del ión hidratado, si en el espectro de absorción del complejo sólo existen bandas de transferencia de carga $d-d$.

16.- La serie espectroquímica, enunciada para los iones metálicos coincide con la prevista por MONK(22) utilizando glicocola como complejante.

17.- La serie espectroquímica, para ligandos tipo complexónico es la siguiente: $H_2O < AEDT < APDT \leq \leq BDTA$, para iones metálicos en estado de oxidación frecuente.

18.- Todos los iones metálicos forman complejos binarios del tipo BM^{2-} , (siendo M un catión divalente, a pH comprendidos entre 2-9, zona de predominancia de la especie BH_2^{2-} del reactivo. Los cationes trivalentes BM^- , en el intervalo de pH 3-4,5 (excepto -- Co(III) que forma el complejo ternario a pH 9,5, pero luego es estable a esos pH, como binario).

19.- Los iones Cu(II) , Cr(III) , Co(III) , Fe(III) y Mn(III) forman complejos heptacoordinados, hidroxilados con BDTA a pH mayores que 6 en los trivalentes y 9 en el divalente.

20.- El ión Cu(II) forma un complejo pentacoordinado con la especie BH_3^- , de fórmula BH Cu^- .

21.- Los complejos $(\text{Mn(III)-BDTA})^-$ y $(\text{Fe(III)-BDTA})^-$ forman complejos ternarios, heptacoordinados, el primero con ión cianuro y el segundo con ión carbonato.

22.- Todos los complejos formados tienen estequiometría $\text{M/L} = 1/1$.

23.- Sus pK aparentes son muy bajos (inferiores a 8) como consecuencia del bajo poder coordinante de la molécula de BDTA, por efecto de la larga cadena butilénica.

24.- La pureza del reactivo sintetizado, según cálculos espectrofotométricos, es del $95 \pm 1\%$.

25.- Los valores de las absortividades molares de los complejos son inferiores a 100, excepto en el caso del Co(III) y del complejo ternario $(\text{Fe-BDTA}(\text{CO}_3))^{3-}$ (pero este último en una banda no determinativa).

V. BIBLIOGRAFIA

- (1) BURGER, K., Organic Reagents in Metal Analysis, Pergamon Press, Oxford, 1973, p. 52.
- (2) BURRIEL, F., LUCENA, F. y ARRIBAS, S., Química Analítica Cualitativa, Paraninfo, Madrid, 1965, p. 292.
- (3) COTTON, F. A. y WILKINSON, G., Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, Londres, 3ª ed., 1972, p. 577.
- (4) IDEM, Ibid, p. 803.
- (5) IDEM, Ibid, p. 836.
- (6) IDEM, Ibid, p. 857.
- (7) IDEM, Ibid, p. 875.
- (8) DEN BOEF, G., DE JONG, W. J., KRIJN, G. C. y POPPE, H., Anal. Chim. Acta, 1960, 23, 557.
- (9) DWYER, F. P. y GARVAN, F. L., J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 2955.
- (10) FAJANS, K., Naturwissenschaften, 1961, 26, 3081.
- (11) GILL, N. S. y NYHOLM, R. S., J. Chem. Soc., 1959, 3997.

- (12) GRIMES, J. H., HAGGARD, A. J. y WILFORD, S. P.,
J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 1225.
- (13) HAMM, R. E. y SUWYN, M. A., Inorg. Chem., 1967, 6,
139.
- (14) HEITNER, C. y SELBIN, J., J. Inorg. Chem., 1969,
31, 3181.
- (15) HERNANDEZ, L., Tesis Doctoral, Badajoz, 1972.
- (16) HOLMES, O. G. y McCLURE, D. S., J. Chem. Phys.,
1957, 26, 1686.
- (17) I.U.P.A.C., Spectrophotometric Data for Colorime-
tric Analysis, Butterworths, Londres, 1963,
p. 387-388.
- (18) JOB, P. Ann. Chim. (Paris), 1928, 9(10), 113.
- (19) JØRGENSEN, C. K., Absorption Spectra and Chemical
Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford,
1962.
- (20) JØRGENSEN, C. K., en GRIFFITH, J. S., The Theory
of Transition Metal Ions, Cambridge Univer-
sity Press, Cambridge, 1961, p. 310.
- (21) KLAUSEN, K. S. y LANGMYHR, F. J., Anal. Chim. Acta,
1963, 28, 501.

- (22) MONK, C. B., Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 297.
- (23) PERRIN, D. D., Organic Complexing Reagents, Interscience Publishers, Londres, 1964, p. 38.
- (24) POLO, L., Tesis Doctoral, Salamanca, 1973.
- (25) PŘIBIL, R., Analytical Applications of EDTA and Related Compounds, Pergamon Press, Oxford, 1972.
- (26) IDEM, Ibid, p. 132-145.
- (27) IDEM, Ibid, p. 49.
- (28) IDEM, Ibid, p. 135.
- (29) RINGBOM, A., Complexation in Analytical Chemistry, Interscience Publishers, Londres, 1963, p. 332.
- (30) SCHUGAR, H. J., et al, J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 71.
- (31) SCHWARZENBACH, G. Y ACKERMANN, H., Helv. Chim. Acta, 1948, 31, 1029.
- (32) SCHWARZENBACH, G. y FLASCHKA, H., Complexometric Titrations, Methuen Co. Ltd, Londres, 1969.

- (33) IDEM, Ibid, p. 218.
- (34) IDEM, Ibid, p. 243.
- (35) TSUCHIDA, R., Bull. Chem. Soc., Japan, 1938, 13, 388, 436, 471.
- (36) VICENTE-PEREZ, S. y CABRERA-MARTIN, A., Trabajo no publicado.
- (37) VICENTE-PEREZ, S., HERNANDEZ, L. y PINILLA, J. M., Inf. Quím. Analit., 1973, 27, 217.
- (38) VICENTE-PEREZ, S., PEREZ, R. y ESTELLA, E., Trabajo no publicado.
- (39) VICENTE-PEREZ, S., HERNANDEZ, L. y MUÑOZ, E., Inf. Quím. Analit., 1974, 28, 79.
- (40) VICENTE-PEREZ, S., CABRERA-MARTIN, A. y SAINZ MAYO RAL, M. J., Trabajo no publicado.
- (41) VICENTE-PEREZ, S., CABRERA-MARTIN, A. y SANCHEZ-BRUNETE, M. C., Trabajo no publicado.
- (42) VICENTE-PEREZ, S., Diagramas y cálculos gráficos en la Química de las disoluciones, (Trabajos sin publicar).
- (43) VOSBURG, W. C. y COOPER, G. R., J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 437.

- (44) WEST, T. S., Complexometry with EDTA and related Compounds, B.D.H. Chemicals Ltd., Poole, 1969, p. 136.
- (45) YOE, J. H. y McDONALD, C. W., Anal. Chim. Acta, 1964, 30, 40.
- (46) YOE, J. H. y JONES, A. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1944, 16, 111.
- (47) YOSHINO, Y., OUCHI, A., TSUNODA, T. y KOJIMA, M., Can. J. Chem., 1962, 40, 775.